

**JOSÉ LUIZ TAMBOSI**

**REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE POR  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E COAGULAÇÃO FÉRRICA**

**Florianópolis - SC**

**2005**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.**  
**CENTRO TECNOLÓGICO.**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE**  
**ALIMENTOS.**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA.**

**REMEDIÇÃO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE POR**  
**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E COAGULAÇÃO FÉRRICA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

**Orientadora: Regina F.P. Muniz Moreira.**  
**Co-orientador: Humberto Jorge José.**

**José Luiz Tambosi.**

Agosto de 2005  
Florianópolis-SC.

*Este trabalho eu dedico aos meus saudosos pais,  
**Fedele Tambosi e Lurdes Brunetto Tambosi,**  
pela boa educação e carinho que sempre dedicaram a mim.*

**“Faça o que você puder, com o que você tiver,  
onde você estiver.”**

*Theodore Roosevelt (1858-1919)*

## **Agradecimentos.**

Gostaria de agradecer a Deus, em primeiro lugar, pela vida, saúde, pela oportunidade de realização deste trabalho, pela força e coragem para vencer os obstáculos que tive que enfrentar no andamento deste trabalho.

A toda minha família.

À Professora Regina Moreira, pela amizade, companheirismo, confiança, dedicação e orientação deste trabalho.

Ao Professor Humberto Jorge José pela co-orientação.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSC que contribuíram em minha formação acadêmica.

Aos colegas do laboratório LEMA (André, Deisi, Elis Regina, Gean, Gustavo, Jaqueline, José Luciano, Leonardo, Glória, Tirzhá, Ticiane, Vinícius, Rênnio, Roseli, Emerson, Andréia e Marlise) pela amizade e pelos momentos de descontração que me proporcionaram ao longo deste mestrado.

À minha ajudante de laboratório, Michele Di Domenico por toda a dedicação na ajuda da realização deste trabalho.

Ao laboratório LCQAr pelas análises realizadas.

À empresa Trombini, na pessoa do Sr. Dival Popeng, pelo fornecimento do efluente.

Ao professor Carlos Dantas, pela amizade, companheirismo, conselhos e incentivo pela realização deste trabalho

Ao secretário da Pós-Graduação, Edvilson Silva, pela competência e profissionalismo com que desempenha sua profissão

Aos servidores técnicos da UFSC Nico, João, Sandro, Ildo e Carlúcia, sempre prontos para ajudar.

A todas as pessoas que de algum modo contribuíram na realização deste trabalho.

A Capes pelo apoio financeiro.

## Resumo.

No presente trabalho foi avaliada a remediação do efluente da indústria de papel e celulose através do processo de coagulação/floculação e processos oxidativos avançados (POAs), tanto em escala de laboratório como em escala piloto. A primeira etapa do trabalho consistiu de um processo combinado de coagulação/floculação com sulfato férrico seguido de oxidação avançada utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$ , luz UV e óxido de ferro suportado em carvão como catalisador. A dosagem ótima do coagulante sulfato férrico, expressa como  $\text{Fe}^{3+}$ , foi de 90 mg/L e a faixa ótima de pH de coagulação foi entre 4 e 6. Após a etapa de coagulação/floculação, as remoções de DQO, cor e turbidez foram respectivamente de 20%, 92% e 97%. A maior remoção de DQO obtida utilizando os processos combinados ocorreu com a combinação do tratamento coagulação/floculação seguido por UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  alcançando 60% de remoção total de DQO. O processo de coagulação/floculação foi o principal mecanismo responsável de remoção de cor do efluente. Assim, em uma segunda etapa de trabalho avaliou-se o processo Fenton modificado, uma vez que este processo envolve tanto as etapas de oxidação e coagulação para o tratamento do efluente. A eficiência de remoção máxima para DQO, cor e compostos aromáticos foram 75%, 98% e 95%, respectivamente, sob condições ótimas de operação ( $[\text{Fe(III)}]=400$  mg/L;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=1000$  mg/L; pH=2,5; seguido por coagulação a pH 5,0). A biodegradabilidade do efluente aumentou de 0,4 para 0,7 após o tratamento sob condições ótimas e nenhum  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foi detectado. Entretanto, compostos parcialmente ou não-oxidados presentes no efluente tratado tornaram a toxicidade aguda para *Artemia salina* maior do que do efluente não-tratado. A terceira etapa do trabalho consistiu em avaliar a aplicação em escala piloto do processo de coagulação/floculação e do processo Fenton modificado. A eficiência de remoção dos parâmetros de controle do tratamento pelo processo Fenton modificado foi maior do que pelo processo de coagulação. No estado estacionário, a eficiência de remoção de DQO, cor e compostos aromáticos pelo processo de coagulação foi 38%, 80% e 59% respectivamente, enquanto que a eficiência de remoção desses parâmetros pelo processo Fenton modificado foi 53%, 95% e 81%. Após o

tratamento por coagulação e Fenton modificado, a biodegradabilidade do efluente aumentou de 0,4 para 0,64 e 0,77 respectivamente e nenhum peróxido de hidrogênio residual foi detectado. A eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) por esses dois tratamentos foi de 27% e 90%, respectivamente. Uma análise físico-química e olfatométrica de odores do efluente bruto e tratado em escala piloto foi realizada e revelou uma redução de 80% de COVs (compostos orgânicos voláteis) particionados para o ar e o teor de odor foi reduzido em 96% após o tratamento por Fenton modificado.

**Palavras-Chaves:** Efluente de papel e celulose, coagulação/floculação, processos oxidativos avançados, catalisadores suportados, reação Fenton, escala piloto.

## Abstract.

In the present work the treatment of pulp and paper wastewater through the process of coagulation/settling and advanced oxidation process (AOPs) was evaluated, both in laboratory and pilot scales. The first stage of the work consisted on a combined process of coagulation/settling with ferric sulfate followed by advanced oxidation using  $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV light and iron oxide supported on coal as catalyst. The optimal dosage of ferric sulfate, express as  $\text{Fe}^{3+}$ , was 90 mg/L and the optimal pH range was between 4 and 6. After the stage of coagulation/settling, the COD, color and turbidity removals were, respectively, of 20%, 92% and 97%. The higher COD removal achieved using the combined processes occurred with the combination of the coagulation/settling treatment followed by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , reaching 60% of total COD removal. The coagulation/settling process was the main mechanism responsible for the color removal of the effluent. Thus, in a second stage of the work the like-Fenton process was evaluated, especially because this process involves the stages of oxidation and coagulation for the wastewater treatment. The maximum removal efficiency for COD, color and aromatic compounds composites were 75%, 98% and 95%, respectively, under optimal operating conditions ( $[\text{Fe(III)}]=400$  mg/L;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=1000$  mg/L; pH=2.5; followed by coagulation at pH 5.0). The biodegradability of wastewater increased from 0.4 to 0.7 under optimal conditions and no residual  $\text{H}_2\text{O}_2$  was found. However, partially or non-oxidized compounds in the treated wastewater presented higher acute toxicity to *Artemia salina* than the untreated wastewater. The third stage of the work evaluated the application in pilot scale of the coagulation/settling and like-Fenton processes. The removal efficiency of the parameters in pilot scale by the like-Fenton process was higher than the coagulation process. In the stationary state, the removal efficiency of COD, color, and aromatic compounds for the coagulation process were 38%, 80% and 59% respectively, while the removal efficiency of these parameters by the like-Fenton process were 53%, 95% and 81%. After the treatment by coagulation and like-Fenton process, the biodegradability of the wastewater increased from 0.4 to 0.64 and 0.77 respectively, and no residual



hydrogen peroxide was found. The removal efficiency of total organic carbon (TOC) for these two treatments were 27% and 90%, respectively. Physic-chemistry and olfatometric analyses of odors for untreated and treated wastewater in pilot scale were accomplished and showed a reduction of the 80% of COVs (volatile organic compounds) , as well as a 96% color reduction after like-Fenton treatment.

**Keywords:** Pulp and paper mill wastewater; coagulation/settling, Advanced oxidation process, supported catalysts, Fenton's reagent, pilot scale.

## Índice.

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>XIX</b>
<b>GLOSSÁRIO .....</b>	<b>XXI</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
3.1 A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE .....	5
3.2 MATÉRIA-PRIMA DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE .....	6
3.3 A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE E O MEIO AMBIENTE .....	7
3.3.1 <i>Efluente da indústria de Papel e Celulose</i> .....	8
3.3.2 <i>Geração de odores na indústria de Papel e Celulose</i> .....	10
3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE .....	12
3.4.1 <i>Tratamento primário</i> .....	13
3.4.2 <i>Tratamento secundário</i> .....	13
3.4.2.1 <i>Processos aeróbios</i> .....	13
3.4.2.2 <i>Processos anaeróbios</i> .....	15
3.4.3 <i>Tratamento terciário</i> .....	15
3.4.3.1 <i>Adsorção</i> .....	16
3.4.3.2 <i>Filtração com membranas</i> .....	16
3.4.3.3 <i>Coagulação e floculação</i> .....	17
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	19
3.5.1 <i>Peróxido de Hidrogênio</i> .....	20
3.5.2 <i>Processo <math>H_2O_2</math>/UV</i> .....	22
3.5.3 <i>Fotocatálise Heterogênea</i> .....	23
3.5.4 <i>Reagente Fenton</i> .....	26
3.6 REATORES INDUSTRIAIS PARA APLICAÇÃO EM POAS.....	32

<b>4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>34</b>
4.1 MATERIAL .....	34
4.1.1 <i>Produtos Químicos.</i> .....	34
4.1.2 <i>Efluente Papeleiro</i> .....	35
4.1.3 <i>Reatores</i> .....	37
4.1.4 <i>Planta Piloto.</i> .....	39
4.2 MÉTODOS .....	40
4.2.1 <i>Métodos Analíticos</i> .....	40
4.2.1.1 pH .....	40
4.2.1.2 Cor .....	40
4.2.1.3 Compostos Aromáticos .....	40
4.2.1.4 Concentração de Ferro .....	40
4.2.1.5 Peróxido de Hidrogênio Residual .....	40
4.2.1.6 DQO .....	41
4.2.1.7 DBO <sub>5</sub> .....	41
4.2.1.8 Toxicidade Aguda .....	41
4.2.1.9 Análise de sólidos totais .....	42
4.2.1.10 Análise de redução de odores do efluente papeleiro .....	43
4.2.1.10.1 Análise físico-química .....	43
4.2.1.10.2 Análise olfatométrica .....	44
4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS .....	45
4.3.1 <i>Ensaio de coagulação e floculação</i> .....	45
4.3.2 <i>Ensaio de adsorção</i> .....	46
4.3.3 <i>Ensaio de fotólise e fotocatálise</i> .....	46
4.3.4 <i>Ensaio de reação Fenton</i> .....	46
4.4 TESTE EM ESCALA PILOTO .....	47
4.4.1 <i>Teste piloto com coagulação/floculação</i> .....	47
4.4.2 <i>Teste piloto com reagente Fenton</i> .....	47
<b>5 RESULTADOS .....</b>	<b>50</b>

5.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	50
5.1.1 <i>Introdução</i> .....	50
5.1.2 <i>Experimental</i> .....	52
5.1.2.1. Material e Métodos.....	52
5.1.2.2. Coagulação e Floculação.....	53
5.1.2.3 Degradação Fotocatalítica .....	54
5.1.3. <i>Resultados e Discussões</i> .....	55
5.1.3.1. Pré-tratamento do efluente de papel e celulose através de coagulação/floculação.....	55
5.1.3.2. Remoção de DQO e ferro solúvel por adsorção sobre o catalisador .....	57
5.1.3.3. Degradação fotocatalítica de efluente pré-tratado .....	59
5.1.3.4. Cinética de degradação fotocatalítica .....	60
5.1.4. <i>Conclusões</i> .....	62
5.1.5. <i>Referências bibliográficas</i> .....	62
5.2 REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE PAPELEIRO POR PROCESSO FENTON MODIFICADO .....	64
5.2.1 INTRODUÇÃO .....	64
5.2.2 <i>Experimental</i> .....	66
5.2.3 <i>Resultados e Discussão</i> .....	67
5.2.3.1 Fatores que afetam a eficiência do processo Fenton Modificado ....	67
5.2.3.1.1 Efeito da concentração de $Fe^{3+}$ .....	67
5.2.3.1.2. Efeito do pH durante a etapa de oxidação e coagulação.....	71
5.2.3.1.3 Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio.....	74
5.2.3.2 Cinética de remoção de cor e DQO por processo Fenton modificado .....	77
5.2.3.3. Considerações de Custos .....	78
5.2.4. <i>Conclusões</i> .....	79
5.2.5 <i>Referencia bibliográficas</i> .....	80
5.3 TRATAMENTO DE EFLUENTE PAPELEIRO ATRAVÉS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E PROCESSO FENTON MODIFICADO EM ESCALA PILOTO. ....	82

5.3.1 Avaliação da estabilidade operacional na planta piloto .....	83
5.3.2 Determinação da dosagem ótima de sulfato férrico no processo de coagulação/floculação em escala de laboratório .....	85
5.3.3 Determinação da dosagem ótima de sulfato férrico e peróxido de hidrogênio no processo Fenton Modificado em escala de laboratório .....	86
5.3.3.1 Determinação da dosagem ótima de sulfato férrico .....	86
5.3.3.2 Determinação da dosagem ótima de peróxido de hidrogênio.....	87
5.3.4 Aplicação da coagulação/floculação e processo Fenton modificado em escala piloto.....	88
5.3.5 Análise Físico-Química e Olfatométrica de odores do efluente bruto e tratado em escala piloto.....	94
5.3.5.1 Análise Físico-Química.....	95
5.3.5.2 Análise Olfatométrica.....	98
<b>6 CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>99</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>

## Lista de Figuras.

Figura 3.1- Poluentes dos vários estágios do processo de fabricação de papel (Pokhrel e Viraraghavan, 2004). .....	8
Figura 3.2- Esquema geral de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose (Thompson et al., 2001). .....	12
Figura 3.3- Esquema representativo da partícula de um semicondutor.....	23
BV: banda de valência; BC: banda de condução (Nogueira e Jardim, 1998) .....	23
Figura 3.4- Representação esquemática para o reagente Fenton (Gogate e Pandit, 2004)...	33
Figura 4.1- Sistema utilizado nos ensaios de fotólise e fotocatalise (Sauer, 2002).....	37
Figura 4.2- Aparelho Jar Test de 6 provas utilizado nos ensaios de coagulação/floculação e nos ensaios de reagente Fenton. ....	38
Figura 4.3- Planta piloto utilizada nos testes de coagulação/floculação e nos testes de reagente Fenton modificado. ....	39
Figura 4.4- Artemia salina.....	42
Figura 4.5- Esquema de amostragem para análise físico-química .....	43
Figura 4.6- Equipamento utilizado na análise de odores: cromatógrafo, espectômetro de massa e dessorvedor térmico. ....	43
Figura 4.7- Esquema de amostragem para a análise olfatométrica .....	44
Figura 4.8- Mesa olfatométrica com os jurados (a) e saídas de ar propostas ao jurado (b). 45	
Figura 4.9- Diagrama esquemático da planta piloto utilizada nos testes.....	48
(Tanque de mistura (1); Reator (2); Tanque de neutralização (3); Decantador (4)).....	48
Figura 4.10- Detalhe do tanque de mistura.....	49
Figura 4.11- Detalhe do reator.....	49
Figura 4.12- Detalhe do tanque de neutralização .....	49
Figura 5.1 – Remoção de DQO (a), cor (b) e turbidez (c) em função da dosagem dos coagulantes SF1(◇) e SF2(■) (pH de coagulação = 5,5). ....	55
Figura 5.2- Remoção de DQO, cor e turbidez em função do pH de coagulação( $[\text{Fe}^{3+}] = 90 \text{ mg/L}$ ). ....	56
Figura 5.3 – Remoção de DQO (a) e de íons ferro (b) por adsorção sobre C10. ....	58

Figura 5.4 – Remoção de DQO do efluente pré-tratado em função dos tratamentos realizados após 4 horas. ....	60
Figura 5.5 – Cinética de remoção de DQO durante diferentes tratamentos.((♦)UV ; (□)UV,O <sub>2</sub> ; (▲)UV,O <sub>2</sub> ,C10 ; (■)UV,H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (Δ)UV,H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,C10).....	61
Figura 5.6 – Cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio sob diferentes condições experimentais ((♦)UV,H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (□)UV,H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,C10). ....	61
Figura 5.7 – Efeito da dosagem de Fe <sup>3+</sup> na eficiência do processo Fenton modificado usando diferentes concentrações iniciais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : (a) remoção de DQO; (b) remoção de Cor; (c) remoção de compostos aromáticos (UV <sub>280</sub> ) ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= (♦)100, (□)500, (▲)1000 mg/L; Tempo de reação=1 h; pH de reação=3,0; pH de coagulação=6,0). ..	68
Figura 5.8 – Razão DBO <sub>5</sub> /DQO medida após o tratamento usando diferentes dosagens de ferro e peróxido de hidrogênio ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= (♦)100, (□)500, (▲)1000 mg/L; pH de oxidação = 3,0; pH de coagulação = 6,0;Tempo de reação=1h). ....	70
Figura 5.9 – Toxicidade aguda do efluente tratado sob diferentes condições ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= (♦)100, (□)500, (▲)1000 mg/L; pH de reação = 3,0; pH de coagulação= 6,0; Tempo de reação= 1h). ....	71
Figura 5.10 – Remoção de DQO e cor em função do pH de oxidação.([Fe <sup>3+</sup> ] = 400 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 500 mg/L; Tempo de reação = 1 h; pH de coagulação = 6,0).....	72
Figura 5.11– Espectro UV/vis do efluente não-tratado e após o tratamento por coagulação e processo Fenton modificado (Coagulação: [Fe <sup>3+</sup> ] = 400 mg/L e pH =5,0; Fenton Modificado: [Fe <sup>3+</sup> ] = 400 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 1000 mg/L; Tempo de reação= 1h; pH de reação= 2,5; pH de coagulação= 5,0) .....	73
Figura 5.12 – Efeito do pH de coagulação na remoção de DQO e cor([Fe <sup>3+</sup> ] = 400 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 500 mg/L; pH de reação= 2,5; Tempo de reação= 1h) .....	74
Figura 5.13–Efeito da dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na remoção de DQO, cor e compostos aromáticos (UV <sub>280</sub> ) ([Fe <sup>3+</sup> ] = 400 mg/L; pH de reação= 2,5; Tempo de reação= 1h; pH de coagulação= 5,0).....	75
Figura 5.14 – Efeito da dosagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na relação BOD <sub>5</sub> /DQO ([Fe <sup>3+</sup> ] = 400 mg/L; pH de reação= 2,5; Tempo de reação= 1 h; pH de coagulação= 5,0) .....	76

Figura 5.15 – Toxicidade de efluente tratado usando diferentes dosagens de $H_2O_2$ usando um bioensaio com <i>Artemia salina</i> ( $[Fe^{3+}] = 400$ mg/L; pH de reação= 2,5; Tempo de reação= 1h; pH de coagulação= 5,0). .....	77
Figura 5.16 – Cinética de remoção de cor e DQO por processo Fenton modificado( $[Fe^{3+}] = 400$ mg/L; $[H_2O_2] = 1000$ mg/L; pH de reação= 2,5; pH de coagulação= 5,0). .....	78
Figura 5.17 – Custo estimado de reagentes químicos necessários para alcançar remoções diferentes de DQO no tratamento de efluente papaleiro pelo processo Fenton modificado. ....	79
Figura 5.18-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) na planta piloto. ....	83
Figura 5.19-Variação do pH de reação e do pH de coagulação com o tempo na planta piloto. ....	84
Figura 5.20-Variação da Vazão de efluente com o tempo de operação na planta piloto ....	84
Figura 5.21-Tanque de reação antes e depois das modificações para estabilização do nível de líquido e volume no reator .....	85
Figura 5.22-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) utilizando diferentes concentrações de $Fe^{3+}$ (pH de coagulação = 6,0). .....	85
Figura 5.23-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) em função da concentração de $Fe^{3+}$ . ( $[H_2O_2] = 1000$ mg/L; pH reação = 2,5; pH decantação = 5,0; t = 45 min). ....	86
Figura 5.24-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) em função da concentração de $H_2O_2$ . ( $[Fe^{3+}] = 400$ mg/L; pH reação = 2,5; pH decantação = 5,0; t = 45 min). ....	87
Figura 5.25-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) utilizando o processo de coagulação e o processo Fenton modificado na planta piloto(C1 e F1 – amostra coletada após 1 hora de operação da planta; C2 e F2 – amostra coletada após 2 horas de operação da planta). ....	89
Figura 5.26 – Amostras do efluente bruto e tratado pelos processos de coagulação e Fenton modificado após 2 h de tratamento em escala piloto ((a) Efluente bruto; (b) Efluente tratado por coagulação; (c) Efluente tratado por Fenton modificado). ....	90
Figura 5.27-Espectro de varredura do efluente bruto e do efluente tratado pelos processos de coagulação e Fenton modificado na planta piloto(EB – amostra do efluente bruto;	



C1 e F1 – amostra coletada após 1 hora de operação da planta; C2 e F2 – amostra coletada após 2 horas de operação da planta).....	91
Figura 5.28-Comparação da eficiência de Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos (UV <sub>280</sub> ) utilizando o processo de coagulação e o processo Fenton modificado em escala de laboratório(EL) e em escala piloto (EP). ....	92
Figura 5.29. Biodegradabilidade do efluente bruto e do efluente tratado pelos processos de coagulação e Fenton modificado na planta piloto.(EB – amostra do efluente bruto; C1 e F1 – amostra coletada após 1 hora de operação da planta; C2 e F2 – amostra coletada após 2 horas de operação da planta). ....	92
Figura 5.30. Remoção de COT utilizando o processo de coagulação e o processo Fenton modificado na planta piloto.(C1 e F1 – amostra coletada após 1 hora de operação da planta; C2 e F2 – amostra coletada após 2 horas de operação da planta). ....	93
Figura 5.31 – Sistema de coleta das amostras do efluente bruto e tratado em escala piloto.	95
Figura 5.32 – Cromatograma referente à análise dos gases emanados do efluente bruto ....	96
Figura 5.33 – Cromatograma referente à análise dos gases emanados do efluente tratado pelo processo Fenton modificado. ....	96

## Lista de Tabelas.

<i>Tabela 3.1. Poluentes da indústria de papel e celulose (Ali e Sreekrishnan, 2001).</i>	7
<i>Tabela 3.2- Nível de detecção olfativa e de toxicidade para algumas espécies de enxofre (Bordado e Gomes, 1998).</i>	10
<i>Tabela 3.3-Composição química e física do sulfato férrico granulado.(KEMWATER BRASIL S.A.).</i>	18
<i>Tabela 3.4- Potencial de oxidação para vários oxidantes (US Peroxide, 2005).</i>	20
<i>Tabela 3.5- Características Físicas de óxidos de ferro (Schwertmann e Cornell, 1991).</i>	26
<i>Tabela 4.1- Características dos coagulantes utilizados.</i>	34
<i>Tabela 4.2- Caracterização do carvão C10.</i>	35
<i>Tabela 4.3- Faixa dos valores observados para diferentes amostras coletadas.</i>	35
<i>Tabela 4.4- Características dos efluentes de diversas indústrias de papel celulose e de diferentes etapas do processo (Pokhrel e Viraraghavan, 2004).</i>	36
<i>Tabela 5.1- Caracterização do Efluente Papeleiro.</i>	53
<i>Tabela 5.2- Características dos coagulantes utilizados.</i>	53
<i>Tabela 5.3- Caracterização do carvão C10.</i>	54
<i>Tabela 5.4- Caracterização do Efluente Papeleiro.</i>	66
<i>Tabela 5.5- Caracterização do Efluente Papeleiro coletado em 21/02/05.</i>	83
<i>Tabela 5.6- Caracterização do Efluente Papeleiro coletado em 16/03/05.</i>	88
<i>Tabela 5.7- Relação de compostos encontrados na amostragem do efluente bruto.</i>	97
<i>Tabela 5.8- Relação de compostos encontrados na amostragem do efluente tratado.</i>	97
<i>Tabela 5.9 - Concentração do odor emitido pelo efluente</i>	98

## NOMENCLATURA

APHA	American Public Health Association
AOX	Compostos Organoclorados
BET	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (1938) – [m <sup>2</sup> /g]
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C1	Amostra coletada após 1h pelo processo de coagulação e floculação em escala piloto
C2	Amostra coletada após 2h pelo processo de coagulação e floculação em escala piloto
C10	Compósito de óxido de ferro e carvão mineral
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cf	Concentração de ferro residual solúvel no efluente
COT	Carbono orgânico total
DBO <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
e <sup>-</sup>	Elétron
E1	Efluente da fase de extração alcalina
EB	Amostra do efluente bruto
EL	Escala de laboratório
EP	Escala piloto
ECF	Elementary Chlorine Free
EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte-americana
F1	Amostra coletada após 1h pelo processo Fenton modificado em escala piloto
F2	Amostra coletada após 2h pelo processo Fenton modificado em escala piloto
FIESC	Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina
h <sup>+</sup>	Lacuna fotogerada

LCQAr	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
POA	Processo oxidativo avançado
$q_e$	Quantidade de soluto adsorvida no interior do sólido ou Capacidade de Adsorção – $[mg_{(adsorbato)}/g_{(adsorvente)}]$
SF1	Sulfato Férrico fornecido pela Kemwater Brasil S.A.
SF2	Sulfato Férrico fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A.
ST	Sólidos Totais
SD	Sólidos Dissolvidos Totais
SS	Sólidos Suspensos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TCF	Total Chlorine Free
TRS	Total Reduced Sulphur
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
UO	Unidade de odor

## GLOSSÁRIO

**DBO<sub>5</sub>:** É a quantidade de oxigênio necessária para que microrganismos aeróbios mineralizem, sob determinadas condições, a matéria orgânica de uma amostra, em um período de 5 dias. Unidade (mgO<sub>2</sub>/L).

**DQO:** É a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica. O método consiste em se oxidar a matéria orgânica da amostra com um forte agente oxidante em meio ácido a quente. Unidade (mgO<sub>2</sub>/L).

**COT:** Carbono orgânico total é definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas.

**Processo Kraft:** Denominação do processo de polpação comercial mais utilizado pela indústria de papel e celulose. Este processo emprega um licor de cozimento, que contém NaOH e Na<sub>2</sub>S para promover a degradação química da lignina.

**Toxicidade aguda:** Efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, geralmente até 14 dias, após a exposição de um organismo a única dose da substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas.

**Compostos Recalcitrantes:** São compostos presentes na natureza que oferecem dificuldade à degradação microbiana.

## 1 Introdução

A atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea devido à evolução dos processos industriais e ao surgimento de inúmeros produtos que, rapidamente, tornaram-se de primeira necessidade. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental.

Ao longo das décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos, responsáveis em parte pela contaminação do meio ambiente. Entretanto, a contaminação dos corpos d'água tem merecido maior atenção, uma vez que a água cobre aproximadamente 70% da superfície terrestre e também porque as propriedades deste líquido e seu vapor controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na terra (Teixeira e Jardim, 2004).

Uma parcela importante dos poluentes orgânicos responsáveis pelo processo de contaminação ambiental é originada no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papeleiras, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais.

Além de sua importância econômica, as indústrias de papel e celulose apresentam um elevado potencial de contaminação ambiental, não somente pela presença de compostos refratários, mas também pelo elevado volume de efluente gerado (80 m<sup>3</sup> de água/tonelada de polpa gerada), o que implica num grande volume de efluente a ser tratado antes de seu lançamento nos corpos aquáticos receptores (Almeida et al., 2004).

O tratamento de efluentes industriais é um assunto de extremo interesse devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das indústrias em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados

nos seus processos de produção. Parte desta preocupação tem causas sócio/mercadológicas, onde as indústrias tentam transmitir uma imagem positiva junto à população, visando tornarem-se mais competitivas num mercado cada vez mais conscientizado, exigente e questionador.

Os tratamentos de efluentes industriais, baseados em processos biológicos de degradação, são os mais utilizados para a degradação de poluentes orgânicos. Em particular, na indústria de papel e celulose, o processo biológico de lodos ativados é o mais utilizado. Entretanto, a presença de compostos organoclorados, principalmente fenólicos, faz com que os processos biológicos sejam pouco eficientes.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Os POAs são processos baseados na geração de radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), altamente oxidantes, em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação (Teixeira e Jardim, 2004).

Apesar dos processos oxidativos avançados apresentarem-se como uma das tecnologias de degradação de poluentes mais promissoras, a utilização destes processos para a remediação do efluente papaleiro ainda é pouco estudada (Balcioglu e Arslan, 1998; Thompson et al., 2001; Freire, 2002). Geralmente os trabalhos que empregam este tipo de processo estudam a degradação de compostos poluentes de forma isolada, ou seja, efluentes sintéticos. Assim, estudar a aplicabilidade dos processos oxidativos avançados no tratamento de matrizes reais complexas, como é o caso do efluente papaleiro é tema de extrema relevância e atualidade. Os poucos trabalhos reportados na literatura que tratam do tratamento de efluentes reais são realizados em escala de laboratório e a questão relacionada ao projeto, dimensionamento e operação em escala piloto não tem sido adequadamente discutida.

Este trabalho é dividido em 6 capítulos, e apresenta no capítulo 2, os objetivos e metas principais relacionados à proposta de dissertação. No capítulo 3 é apresentado o estado da arte da geração e tratamento de efluentes líquidos da indústria de papel e celulose, através dos métodos convencionais e não-convencionais. O capítulo 4 apresenta a metodologia e o detalhamento experimental adotado para a abordagem da proposta de dissertação, detalhando os ensaios experimentais tanto em escala de bancada como em escala piloto, bem como os métodos analíticos utilizados para a determinação dos parâmetros de controle do efluente. O capítulo 5 apresenta os resultados desta dissertação, onde cada subitem corresponde a um artigo publicado ou submetido à publicação. E, por fim, o capítulo 6 apresenta as conclusões gerais e as propostas de trabalhos futuros.



## 2 Objetivos

### Objetivo Geral.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o tratamento do efluente da indústria de papel e celulose através do processo de coagulação/floculação e por processos oxidativos avançados (POAs) em escala de laboratório e em escala piloto.

### Objetivos Específicos.

- a. Comparar a eficiência entre dois coagulantes comerciais com diferentes composições na etapa de coagulação/floculação;
- b. Determinar a dosagem e o pH ótimo de atuação do coagulante selecionado;
- c. Avaliar o processo de oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio utilizando um catalisador híbrido  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carvão}$ , para o tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose;
- d. Avaliar o processo Fenton modificado ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), e determinar as condições ótimas de operação do processo;
- e. Avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação em escala piloto;
- f. Avaliar a eficiência do processo Fenton modificado ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) em escala piloto;
- g. Avaliar a remoção de odores do efluente nos processos coagulação/floculação e Fenton modificado em escala piloto;
- h. Avaliar os custos com reagentes químicos no tratamento do efluente de papel e celulose.

### **3 Revisão Bibliográfica**

#### **3.1 A Indústria de Papel e Celulose**

A indústria de papel e celulose é atualmente uma das mais importantes no mundo, contribuindo para a economia mundial e gerando milhares de empregos diretos e indiretos, em cerca de 9 mil fábricas de celulose e 14 mil fábricas de papel que produzem atualmente 300 milhões de toneladas de papel e cartão a cada ano (Pepe e Saraiva, 2004).

Na América do Sul, a indústria papelreira tem também uma grande importância devido a enorme disponibilidade de recursos florestais, sendo o Brasil e o Chile os maiores produtores de celulose da região (Almeida et al., 2004).

O setor de papel e celulose do Brasil tem contribuído de forma relevante para o desenvolvimento econômico e social, tanto pela geração de renda, de tributos e de empregos, como pelas negociações no mercado internacional, com parcela importante no aumento de divisas para o país.

O Brasil fabrica praticamente todos os tipos de papel, com 67% de sua produção concentrada em um grupo de 11 produtores, contando com 220 empresas, em 450 municípios, em 16 estados e nas cinco regiões brasileiras, gerando 100 mil empregos diretos nas indústrias e florestas, com um faturamento anual de R\$ 23,1 bilhões (Bracelpa, 2005).

O Brasil é o 11º produtor e consumidor mundial de papel e o 7º produtor mundial de celulose, com uma produção anual de 8,2 milhões de toneladas de papel e 9,4 milhões de toneladas de celulose, contribuindo com cerca de 2% da produção mundial de papel e com 4% da produção mundial de celulose, sendo o maior produtor mundial de celulose de eucalipto (Bracelpa, 2005).

Importante segmento da indústria catarinense, a indústria de papel e celulose apresentou um aumento na produção em aproximadamente 13% no período Janeiro-Outubro 2004 em relação ao mesmo período de 2003, contra um incremento de 8% apresentado no mesmo período pela produção brasileira. Em 2004, as vendas desta indústria em SC ampliaram 8,77% e o número de pessoas empregadas nesta indústria cresceu aproximadamente 8,5% (Fiesc, 2005).

### 3.2 Matéria-prima da indústria de Papel e Celulose

A madeira é a principal fonte de matéria-prima para a produção de pasta celulósica, sendo formada principalmente por celulose (50%), hemicelulose (20%), lignina (15-35%) e por diversos outros constituintes em menores proporções (até 10%). A celulose é um dos compostos orgânicos mais abundantes na natureza e forma aproximadamente um terço de toda a matéria vegetal existente. (Shreve, 1980).

As principais espécies de madeiras utilizadas como matérias-primas pelas indústrias de papel e celulose são o pinus (fibra longa) e o eucalipto (fibra curta). A madeira de pinus é denominada de conífera ou *softwood* (madeira macia), e a madeira de eucalipto é conhecida por folhosa ou *hardwood* (madeira dura).

Estima-se que no Brasil existam cerca de 700 milhões de hectares de cobertura florestal total. Deste patrimônio, 4,8 milhões de hectares correspondem às áreas de florestas plantadas, 3 milhões referentes ao eucalipto e 1,8 milhão ao pinus e às araucárias. A floresta é inquestionavelmente insubstituível como base da indústria papelreira, bastando lembrar que, em nível mundial, somente de 1% a 2% do papel produzido tem base em fibras de não-madeira (Pepe e Saraiva, 2004).

Ao contrário de países europeus, asiáticos e da América do Norte, o Brasil produz celulose e papel exclusivamente a partir de florestas plantadas de eucalipto e pinus. Estudos feitos por técnicos e cientistas, ao longo de vários anos, demonstraram que a produção de celulose e papel é inviável a partir da madeira de florestas nativas e, comprovaram que, papéis feitos a partir de florestas plantadas resultam em produtos com alta qualidade e produtividade (ABTCP, 2005).

Para a produção do papel é necessário separar as fibras de celulose dos demais componentes da madeira (principalmente a lignina) em condições que as deixe o tanto quanto possíveis puras e sem danos. A lignina é uma macromolécula aromática tridimensional, de estrutura não uniforme, e a sua eliminação se dá por oxidação, que a fragmenta em diversas moléculas de diferentes tamanhos, muitas das quais apresentando elevada toxicidade (Bertazzoli e Pelegrini, 2002).

### 3.3 A Indústria de Papel e Celulose e o meio ambiente

A indústria de papel e celulose é a sexta maior poluidora ambiental, com uma variada gama de poluentes líquidos, gasosos e resíduos sólidos (Tabela 3.1). O maior problema, no entanto, é a poluição hídrica causada pelo grande volume de efluentes gerados por tonelada de papel produzido.

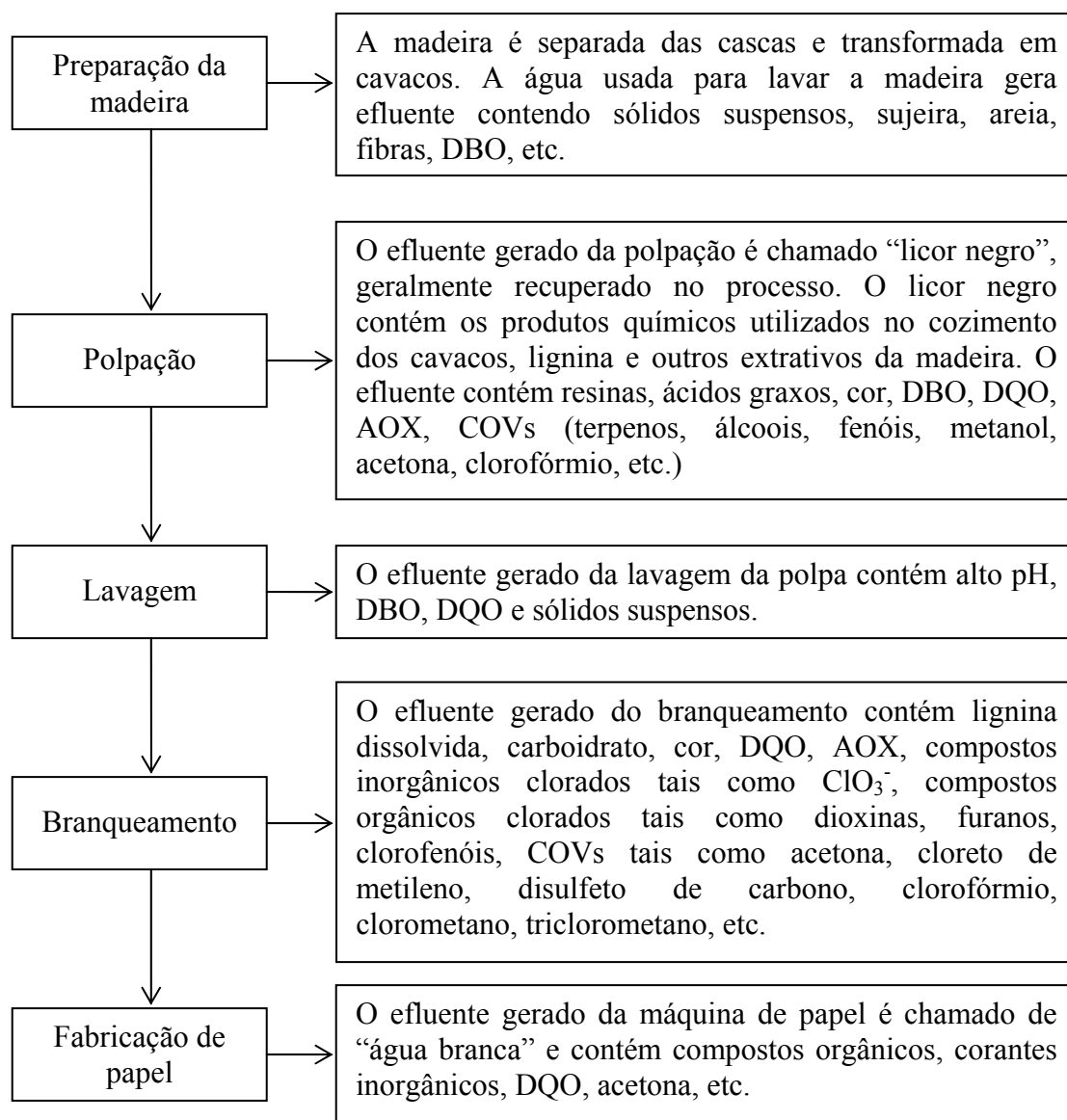
***Tabela 3.1. Poluentes da indústria de papel e celulose (Ali e Sreekrishnan, 2001).***

Tipo de Poluente	Exemplo típico e fonte de geração
Gases	Gases com maus odores, ex. H <sub>2</sub> S e mercaptanas da polpação Kraft e reciclós.
	Óxidos de enxofre, ex. SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub> de caldeiras de recuperação.
Efluentes líquidos	Sólidos suspensos incluindo fibras e sujeiras do processo de picagem.
	Colóides orgânicos dissolvidos, como hemicelulose e açúcares.
	Compostos cromóforos da lignina
	Compostos clorados da seção de branqueamento.
	Compostos inorgânicos dissolvidos, ex. NaOH e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Particulados	Cinza das cadeiras.
	Coque das caldeiras de recuperação.
Resíduo Sólido	Lodos do tratamento primário e secundário e seções de recuperação.
	Sólidos como fibras e outros rejeitos de papel

Estes efluentes causam consideráveis danos se descarregados sem tratamento em corpos d'água, devido à alta demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), compostos organoclorados (AOX), sólidos suspensos (na maioria fibras), ácidos graxos, taninos, resinas ácidas, lignina e seus derivados, enxofre e compostos sulfurados, etc. Enquanto alguns desses poluentes ocorrem naturalmente nos extratos da madeira (taninos, resinas ácidas, ligninas), outros são compostos xenobióticos que são formados durante o processo de fabricação do papel (ligninas cloradas, resinas ácidas e fenóis, dioxinas e furanos) (Ali e Sreekrishnan, 2001).

### 3.3.1 Efluente da indústria de Papel e Celulose

A fabricação de papel envolve cinco etapas básicas, e cada etapa pode variar de acordo com a indústria e tipo de processo adotado (Ali e Sreekrishnan, 2001). Assim, o efluente final é uma combinação de efluentes das cinco etapas gerais envolvidas em seus processos unitários. Os poluentes dos vários estágios do processo de fabricação de papel são apresentados na Figura 3.1.



**Figura 3.1- Poluentes dos vários estágios do processo de fabricação de papel (Pokhrel e Viraraghavan, 2004).**

Em geral, a polpação e o branqueamento são as principais fontes de poluição hídrica. Somente o branqueamento pode atingir valores superiores a 60% da carga orgânica do efluente da indústria (Nolasco et al., 2000).

O processamento mais empregado para separar a lignina da celulose é o processo *Kraft* que remove aproximadamente 90% dessa macromolécula até a formação da polpa escura. Os fragmentos da lignina nesta fase são eliminados no licor negro, geralmente aproveitado como combustível. Os 10% restantes têm que ser eliminados nos processos de branqueamento, que normalmente são realizados com cloro, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, conforme os estágios de branqueamento empregados. Quando a sua eliminação é feita por cloração, é comum a presença de diversas estruturas clorofenólicas nos efluentes derivados dos estágios de branqueamento da celulose. No estágio de branqueamento, denominado de primeira extração alcalina (E1), são eliminadas altas concentrações de fragmentos de lignina com alta massa molecular. Os compostos poluentes encontrados no efluente E1, como fenóis, clorofenóis e cloroligninas, apresentam elevada toxicidade e mutagenicidade, sendo os mais resistentes à oxidação nos processos de tratamentos biológicos convencionais (Bertazzoli e Pelegrini, 2002).

Parte deste problema tem sido resolvido pelas modificações introduzidas pelas indústrias de papel e celulose nos procedimentos de branqueamento da polpa, sendo a principal delas a substituição total ou parcial do cloro elementar, originando os processos denominados “*Total Chlorine Free* (TCF)” e “*Elementary Chlorine Free* (ECF)”. A utilização de tais processos não eliminou totalmente o impacto ambiental; no primeiro caso, pela necessidade de se adicionar grandes quantidades de quelantes (como o EDTA), que geram um novo problema de contaminação ambiental e, no segundo, pela persistência de alguns compostos organoclorados, de alto e baixo pesos moleculares, que podem estar associados à toxicidade crônica e aguda da biota aquática (Almeida et al., 2004).

### 3.3.2 Geração de odores na indústria de Papel e Celulose

A indústria de papel e celulose também contribui para a poluição atmosférica, sendo bem conhecida pelo seu odor típico. Dentre os principais poluentes atmosféricos emitidos, além de material particulado e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), podem ser encontrados os compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), relevantes por serem precursores na formação do Ozônio troposférico, que é um poluente secundário (Siqueira, 2004).

O odor típico associado à indústria de papel e celulose é devido à geração de compostos reduzidos de enxofre (TRS - *Total Reduced Sulphur*). Esses compostos são originados no processo de polpação Kraft, onde ocorrem reações secundárias com alguns componentes orgânicos presentes na madeira, devido à utilização de produtos a base de enxofre no licor de digestão. Os compostos reduzidos de enxofre são representados por um grupo de substâncias como sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), metil-mercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), dimetil-sulfeto [ $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ] e dimetil-dissulfeto [ $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ ]. Esses são poluentes atmosféricos severos, mesmo em concentrações da ordem de partes por bilhão e podem causar desde irritação nas vias respiratórias até a morte (Moura et al., 2002).

A Tabela 3.2 apresenta a detecção olfativa bem quanto os níveis de toxicidade para estes compostos.

***Tabela 3.2- Nível de detecção olfativa e de toxicidade para algumas espécies de enxofre (Bordado e Gomes, 1998).***

Compostos	Nível de detecção olfativa		Nível de toxicidade	
	(ppm)	( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	(ppm)	( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
$\text{SO}_2$	1,0-5,0	2,5-12,5	2	5
$\text{H}_2\text{S}$	0,0009-0,0085	0,0013-0,0119	10	14
$\text{CH}_3\text{SH}$	0,0006-0,040	0,0012-0,08	0,5	1
$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	0,0001-0,0036	0,00025-0,009	(*)	(*)
$\text{CH}_3\text{SSCH}_3$	0,0001	0,00038	(*)	(*)

(\*) não estabelecido

A quantidade e o tipo de lignina interferem na geração de compostos reduzidos de enxofre (Moura et al. 2002), pois na fragmentação desta, existem reações de adição de enxofre com esses grupamentos. Dessa forma, há inúmeras possibilidades para a geração de gases mal-odorous em fábricas de celulose, as quais precisam ser bem conhecidas, monitoradas e aperfeiçoadas para prevenir esse tipo de poluição, independentemente da matéria-prima e do processo utilizado para a produção de celulose.

Apesar dos odores da indústria de papel e celulose serem comumente associados com emissões de compostos reduzidos de enxofre, outros componentes voláteis derivados de vários processos dentro da indústria podem freqüentemente modificá-los (Bordado e Gomes, 1998).

Em particular, emissões de gases das lagoas de tratamento de efluentes da indústria podem contribuir significativamente para os odores (Ferguson, 1995). Uma variedade de compostos odorantes gerados pelas unidades de tratamento secundário, incluindo compostos de enxofre, terpenos derivados da madeira e ácidos orgânicos foram recentemente encontrados por Goyer e Lavoie (2001). Como regra, a produção de muitos destes compostos orgânicos voláteis (COVs) é atribuída às bactérias no lodo ativado, e varia com a eficiência e natureza de seus processos metabólicos, por exemplo, atividades aeróbicas versus anaeróbicas. Considerável atenção industrial é voltada para o controle e atenuação destes processos via aeração, manipulação de pH e nutrientes (Larsen e McCartney, 2000; Hardy et al., 2001). O potencial de contribuição de odor de outra biota presente no lodo ativado, e os fatores que favorecem a produção de seu odor, entretanto, não têm sido discutidos.

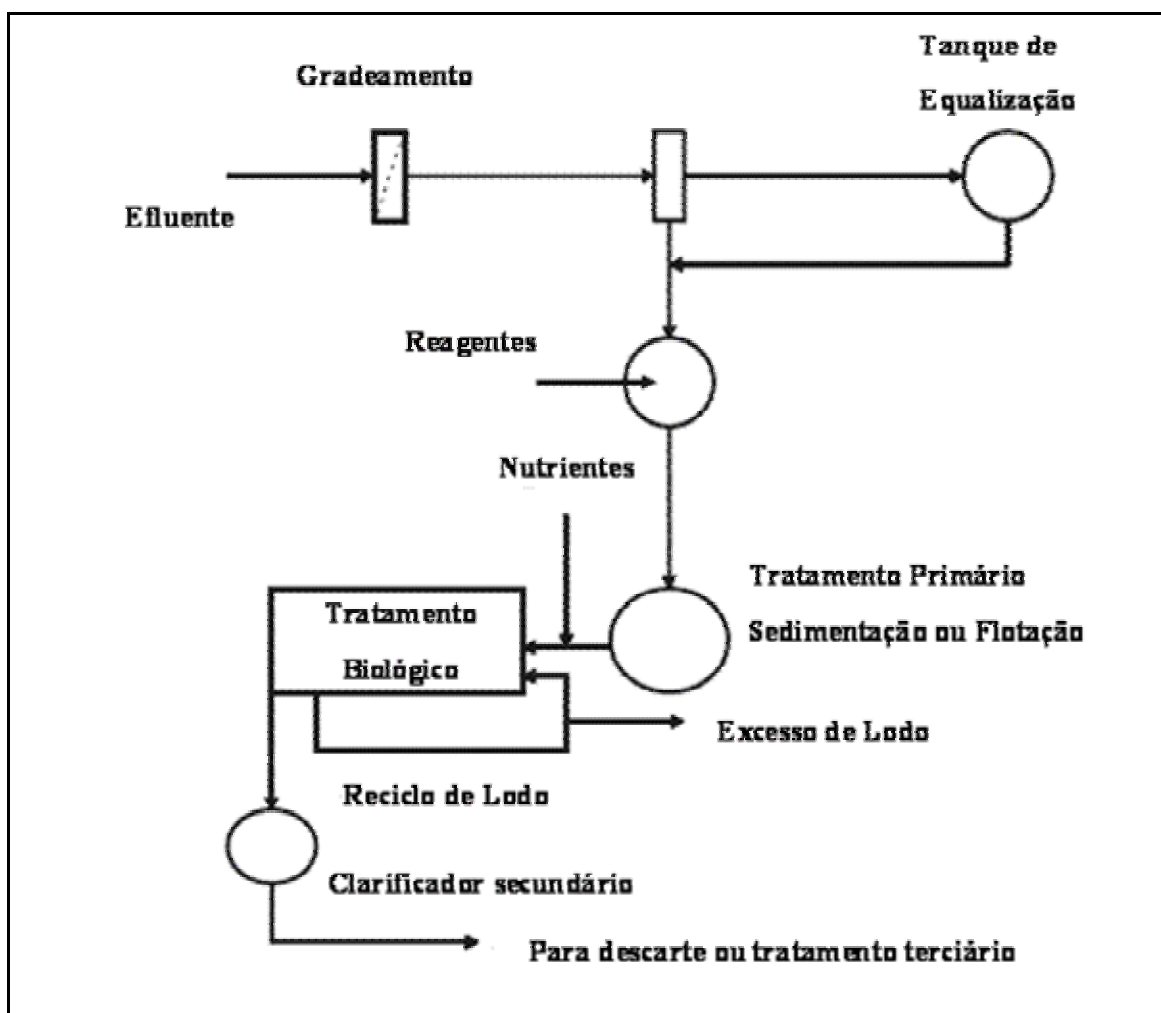
Os compostos reduzidos de enxofre têm em comum, além do odor desagradável, limites de percepção muito baixos, sendo percebidos a grandes distâncias das fontes de emissão. Embora as substâncias possam ter percepção subjetiva e alguns indivíduos sejam mais susceptíveis do que os outros, para o público em geral a presença de qualquer odor na atmosfera representa poluição no ar.



### 3.4 Tratamento de efluentes líquidos da indústria de papel e celulose

Segundo Thompson et al. (2001), a maioria das plantas de tratamento de efluentes líquidos encontradas nas indústrias de papel e celulose é composta de um tratamento primário (sedimentação ou flotação) seguido por um tratamento secundário, geralmente processos biológicos (aeróbio ou anaeróbio). Processos terciários são necessários quando os demais métodos não foram capazes de eliminar todos os contaminantes presentes, de acordo com a legislação ambiental.

A Figura 3.2 mostra um esquema simplificado de uma planta de tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose.



*Figura 3.2- Esquema geral de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose (Thompson et al., 2001).*

### **3.4.1 Tratamento primário**

A clarificação primária pode ser necessária para a remoção de sólidos suspensos presentes no efluente de papel e celulose através dos processos de sedimentação ou flotação. A sedimentação é a opção preferida das indústrias de papel do Reino Unido (Thompson et al., 2001), e contribui em mais de 80% para a remoção de sólidos suspensos. Entretanto, diferente das estações de tratamento de efluentes de esgoto doméstico, na indústria de papel há uma pequena remoção do material orgânico (DQO, DBO<sub>5</sub>) nesta etapa. Com relação à flotação com ar dissolvido, Gubelt et al. (2000) reportaram uma instabilidade desse processo com uma remoção de SST entre 65-95%. Entretanto, Wenta e Hartmen (2002) mencionaram que a flotação com ar dissolvido foi capaz de remover 95% de SST.

### **3.4.2 Tratamento secundário**

Os processos biológicos são os mais utilizados como tratamento secundário na indústria de papel e celulose, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluentes, transformando compostos orgânicos tóxicos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (ou CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), com custos relativamente baixos.

Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos orgânicos como substrato para o crescimento e a manutenção de microorganismos. Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. (Freire, 2002).

#### **3.4.2.1 Processos aeróbios**

Este tipo de processo fundamenta-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados.

Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica, não são eficientemente reduzidos. Além disto, alguns problemas associados com

perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são também bastante críticos (Freire, 2002).

Utilizando este processo, Stuthridge et al. (1991) reportaram 65% de remoção de AOX do efluente de branqueamento *kraft* de uma indústria de papel e celulose. Junna e Ruonala (1991) reportaram remoção de  $\text{DBO}_7$  entre 50% e 70% e remoção de compostos fenólicos clorados entre 10% e 50%.

O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de tratamento mais versátil e eficiente. Este sistema opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com um menor tempo de tratamento. No lodo existe um grande número de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microorganismos, que podem favorecer a redução de um grande número de compostos. Estima-se que existam mais de 300 espécies de bactérias no lodo que são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica (Freire, 2002).

Uma importante característica do sistema por lodos ativados é a recirculação de uma grande proporção de biomassa. Isto faz com que um grande número de microorganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente.

Os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico com lodos ativados são o alto custo de implementação e a formação de grandes quantidades de lodo (biomassa). Existe uma forte tendência pela utilização desta biomassa como fertilizante, no entanto, alguns estudos mostraram que este material possui uma grande capacidade de adsorção de diversos compostos orgânicos, o que poderia inviabilizar esta utilização. (Freire, 2002).

Utilizando o processo de lodos ativados, Knudsen et al. (1994) reportaram uma alta remoção de DBO e DQO solúvel. Junna e Ruonala (1991) reportaram remoção de 90% de  $\text{DBO}_7$ , 70% de DQO, 40-60% AOX, e 60-95% de remoção de fenóis clorados por este processo.

### **3.4.2.2 Processos anaeróbios**

A biodegradação sob condições anaeróbias é um processo frequentemente empregado como tratamento secundário em efluentes líquidos, mas na indústria de papel e celulose o tratamento anaeróbio não é muito utilizado.

O processo anaeróbio tem muitas vantagens se relacionado com o tratamento aeróbio convencional, como uma menor geração de lodo, menor consumo de reagentes, o espaço físico requerido para as instalações dos equipamentos é menor devido aos reatores serem de menores tamanhos e existe a possibilidade da utilização do metano produzido para a geração de energia. Remoções típicas encontradas na literatura mostram uma remoção em torno de 80% de DQO, porém a DQO residual de aproximadamente 800 mg/L, exige um tratamento adicional (Thompson et al., 2001).

A grande concentração de enxofre presente nos efluentes das indústrias de papel e celulose tem mostrado que o tratamento anaeróbio pode não ser uma opção apropriada devido à formação de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) (Lettinga et al., 1991).

### **3.4.3 Tratamento terciário**

Com restrições cada vez mais severas impostas pela legislação ambiental, a qualidade de descarte do efluente tratado deve atender a padrões cada vez mais rígidos. Os problemas encontrados, mesmo após o esgotamento das possibilidades de tratamento convencional, são principalmente devidos ao residual de DQO, toxicidade e cor.

Segundo Thompson et al. (2001), os tratamentos terciários mais comumente empregados em escala industrial são os processos de membranas. Numerosos outros processos físico-químicos têm sido desenvolvidos com o intuito de remover uma gama de materiais tóxicos de efluentes da indústria de papel e celulose e reduzir parâmetros tais como cor e DQO. Esses processos incluem a ozonização e a adsorção, frequentemente em combinação com a coagulação, que é usada como um pré-tratamento.

#### **3.4.3.1 Adsorção**

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Mezzari, 2002).

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos. Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura e o diâmetro molecular do adsorbato

Estudos reportados na literatura com efluente da indústria de papel e celulose utilizando carvão ativado como adsorvente têm demonstrado remoção de 90% de cor, DQO, COT e AOX (Shawwa et al., 2001). A eficiência destes sistemas mostra-se elevada, mas problemas associados à saturação dos adsorventes e dificuldade de regeneração, tornam os procedimentos pouco viáveis economicamente.

#### **3.4.3.2 Filtração com membranas**

Os processos de separação por membranas são, na realidade, uma variação dos processos convencionais de filtração clássica onde os meios filtrantes (membranas) apresentam poros muito inferiores em comparação aos processos convencionais. São denominados como: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, onde, o que varia é o tamanho da partícula retida em cada um dos processos como resultado do uso de diferentes membranas. O efluente oriundo deste tipo de tratamento em geral apresenta alta qualidade. As desvantagens do sistema de membranas são ainda o alto custo, o problema de entupimento dos poros do meio filtrante e a disposição final do concentrado gerado.

Técnicas de separação por membrana foram reportadas serem convenientes para remoção de AOX, DQO e cor do efluente da indústria de papel e celulose (Zaidi et al., 1992; Afonso e Pinho, 1991; Falth, 2002).

### **3.4.3.3 Coagulação e floculação**

A coagulação/floculação é normalmente empregada no tratamento terciário do efluente da indústria de papel e celulose e não geralmente adotada no tratamento primário (Pokhrel e Viraraghavan, 2004).

As partículas coloidais presentes nos efluentes industriais numa faixa de pH entre 5 e 10, geralmente, são carregadas negativamente. Estas cargas negativas atraem os íons positivos dissolvidos na água formando uma camada com predominância de cargas positivas em volta das partículas, ou seja, formando uma camada compacta.

A coagulação corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas coloidais, por meio da adição de produtos químicos seguido por agitação com o intuito de homogeneizar a mistura (Pavanelli, 2001). A floculação, que ocorre quase que simultaneamente com a coagulação, é a aglomeração de partículas coaguladas e de matéria em suspensão na água, formando conjuntos maiores e mais densos, denominados “flocos” (Cardoso, 2003).

A eficiência do processo de coagulação é influenciada por vários fatores, como o tipo de agente coagulante, sua dosagem, o pH da solução, assim como a natureza e concentração de compostos orgânicos (Stephenson e Duff, 1996).

Os principais coagulantes inorgânicos utilizados para o tratamento de água e efluentes são os sais trivalentes de ferro e alumínio, devido à formação de hidróxidos insolúveis que possuem ação coagulante.

Apesar da possibilidade de coagulação e floculação somente com os sais de alumínio ou ferro, existem casos em que é necessário o uso de auxiliares de floculação e coagulação. Como auxiliares, os mais usados são os polieletrólitos naturais ou sintéticos (Barros e Nozaki, 2002).

A determinação do melhor tipo de coagulante a ser utilizado, bem como sua concentração ótima em função das características de sedimentabilidade dos flocos formados pode ser avaliada em laboratório através de testes de jarros.

O processo de coagulação/floculação tem sido utilizado para o tratamento de água potável e de efluentes industriais, tanto como etapa de pré-tratamento

como etapa de tratamento terciário. Stephenson e Duff (1996) reportaram remoções médias de 88% de carbono total (CT) e 90-98% de cor e turbidez pela adição de sais de ferro e alumínio no tratamento de efluente papaleiro kraft. Cardoso (2003) pesquisou o efeito de diversos tipos de coagulantes no tratamento convencional de água potável e reportou que o uso do sulfato férrico resultou em uma das melhores remoções de cor e turbidez e foi o coagulante que produziu uma menor quantidade de lodo. Sena (2005) comparou a eficiência de remoção de matéria orgânica de efluente frigorífico utilizando sulfato férrico e cloreto férrico através da coagulação/floculação e reportou que o sulfato férrico apresentou os melhores resultados.

A dosagem ótima de coagulantes a base de ferro e alumínio também tem sido reportada na literatura. Barros e Nozaki (2002) reportaram uma dosagem de 1300 mg/L de sulfato de alumínio para o tratamento de efluente papaleiro kraft. Sena (2005) reportou uma dosagem ótima de 30 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  no tratamento do efluente frigorífico. Pavanelli (2001) reportou valores entre 15 e 130 mg/L de sulfato férrico e de 40 e 270 mg/L de sulfato de alumínio no tratamento de amostras diferentes de água potável.

O sulfato férrico é disponibilizado no mercado de forma granular ou líquida e algumas das características de um produto comercialmente disponível são mostradas na Tabela 3.3.

***Tabela 3.3-Composição química e física do sulfato férrico granulado.***

<b><i>(KEMWATER BRASIL S.A.)</i></b>	
PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS	
Ferro Total [FeIII]	21 ± 1%
Ferro Ferroso [FeII]	Máximo 1%
Aparência	Grânulos amarelos acinzentados
Acidez Livre ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	≤ 1,5%
Tamanho das partículas	D <sub>50</sub> 2 a 3 mm, 100 % sendo menor que 7 mm
Ângulo de repouso	37°
Fórmula do Sulfato Férrico sólido	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com $7 \leq n \leq 9$

### 3.5 Processos Oxidativos Avançados

Novas tecnologias estão sendo incorporadas na indústria com o intuito de melhorar os processos de tratamento, reduzindo a quantidade de lodo gerado e eliminando compostos recalcitrantes. Tratamentos utilizando poderosos oxidantes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio estão cada vez mais sendo incorporados nas estações de tratamento de efluentes. Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também são empregados. Estes tratamentos são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POAs), e como exemplo, podemos citar o reagente Fenton e a fotocatalise heterogênea (Alaton et al., 2002).

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) que tem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira rápida e não-seletiva conduzindo a mineralização parcial ou completa do contaminante (Hirvonen et al., 1996).

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para a degradação compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar sub-produtos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.



### 3.5.1 Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (Compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) com reatividade inferior apenas ao flúor. A Tabela 3.4 mostra o potencial de oxidação dos mais importantes agentes oxidantes utilizados.

*Tabela 3.4- Potencial de oxidação para vários oxidantes (US Peroxide, 2005).*

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
Radical Hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80
Ozônio	2,10
Peróxido de Hidrogênio	1,80
Permanganato de potássio	1,70
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,40

Apesar do poder de reação, o peróxido de hidrogênio é um metabólito natural de muitos organismos o qual, quando decomposto, resulta oxigênio molecular e água. É formado pela ação da luz solar na água (foto-reação) em presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido), sendo uma purificação natural de água para nosso meio ambiente.

O entendimento das propriedades do peróxido de hidrogênio é de grande importância para a manipulação segura deste reagente. É transparente, possui aparência da água e tem odor característico. Não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é, geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v).

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em líquidos pode ser determinada por volumetria, espectrofotometria, fluorimetria, quimiluminescência, algumas vezes com o emprego de fibra ótica, cromatografia e por métodos eletroquímicos. Com exceção dos métodos eletroquímicos, os métodos citados são vulneráveis a espécies

interferentes, apresentam morosidade no preparo da amostra e geralmente requerem o uso de reagentes caros.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  não é considerado um explosivo, entretanto, quando misturado com substâncias orgânicas a determinadas concentrações, pode resultar em um componente explosivo bastante perigoso. Além de acelerar a decomposição de contaminantes, a decomposição de peróxido de hidrogênio pode aumentar com a alcalinidade, com a temperatura, etc. A velocidade de decomposição aumenta aproximadamente 2,5 vezes para cada  $10^\circ\text{C}$  de incremento na temperatura. Portanto, soluções devem ser sempre armazenadas sob temperatura ambiente ou mesmo sob refrigeração.

O fato do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ser utilizado para diversas aplicações prova sua versatilidade. Dependendo da sua concentração, pode inibir o crescimento microbiano, ou em casos onde se necessita de uma maior concentração de oxigênio dissolvido, pode ser usado como fornecedor de oxigênio para o crescimento destes microorganismos. Similarmente, pode ser usado no tratamento de poluentes mais facilmente oxidados (sulfetos e ferro) e poluentes de maior dificuldade de degradação (solventes, gasolina e pesticidas) (Mattos et al., 2003).

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na forma combinada com agentes catalíticos (Compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.). A escolha da metodologia depende das necessidades do processo. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável.

O uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em aplicações ambientais começou na década de 70 nas estações de tratamento de esgotos municipais. A partir dos anos 80 a utilização para o tratamento de efluentes industriais começou a ter importância e mais recentemente na década de 90 o tratamento de correntes gasosas contaminadas (Mattos et al., 2003).

### 3.5.2 Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

O processo que combina peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é um dos POA's mais antigos e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais. O processo combinado entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido a maior produção de radicais hidroxil.

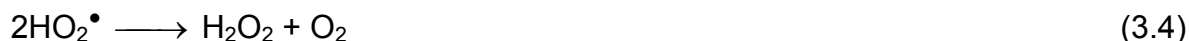
Segundo Legrini et al. (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de peróxido com luz UV é a quebra da molécula em radicais  $\cdot\text{OH}$  com um rendimento de dois radicais  $\cdot\text{OH}$  para cada molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (equação 3.1).



A fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão. Geralmente se usam lâmpadas de 254 nm, mas como a absorção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é máxima a 220 nm, seria mais conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg, mais caras, mas que emitem na faixa 210-240 nm.

A estabilidade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varia em função do pH e da temperatura. Em altas temperaturas e em meio alcalino há o favorecimento da sua decomposição.

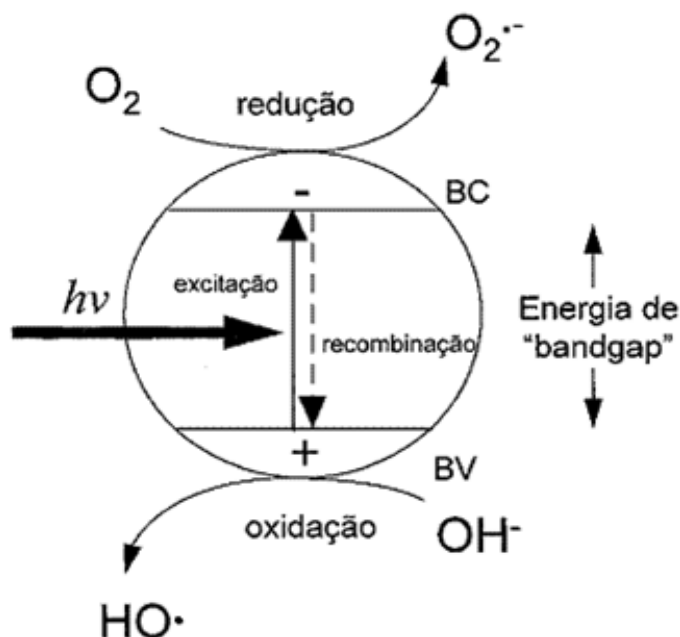
Em excesso de peróxido de hidrogênio e com altas concentrações de  $\cdot\text{OH}$ , acontecem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação. Os radicais  $\cdot\text{OH}$  são suscetíveis de recombinar-se ou de reagir de acordo com as equações 3.2 a 3.5:



As reações (3.2) e (3.5) consomem  $\cdot\text{OH}$  e diminuem a probabilidade de oxidação, portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para evitar um excesso que poderia retardar a degradação.

### 3.5.3 Fotocatálise Heterogênea

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $\text{TiO}_2$ ) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 3.3. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (Nogueira e Jardim, 1998).



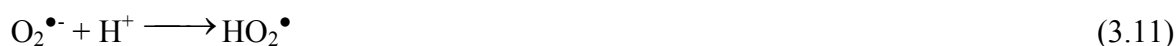
*Figura 3.3- Esquema representativo da partícula de um semicondutor.*

*BV: banda de valência; BC: banda de condução (Nogueira e Jardim, 1998)*

As lacunas fotogeradas têm potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais  $^\cdot\text{OH}$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equações 3.6 a 3.8), os quais podem subsequenteemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (equação 3.9):



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^{\bullet}$ , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados (Nogueira e Jardim, 1998).



O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre os quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Entretanto, outros semicondutores, como  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados pela luz (Freire, 2002).

O procedimento mais eficiente para o tratamento de águas contaminadas utiliza o catalisador em suspensão. No entanto, a recuperação ou separação do catalisador dificulta o uso desta técnica em grande escala. Para contornar estas dificuldades, muitos pesquisadores têm estudado a imobilização do catalisador em diferentes suportes. Este processo é vantajoso devido à possibilidade do catalisador ser reutilizado. No entanto, tem sido observado que pode haver redução da eficiência do processo devido à diminuição do transporte de massa para a superfície do catalisador, dependendo da forma e tipo de suporte.

A degradação fotocatalítica de efluentes da indústria de papel e celulose foi estudada por Yeber et al. (1999) como etapa de pré-tratamento e os resultados mostraram um aumento na biodegradabilidade do efluente, obtendo-se também uma eficiência de aproximadamente 50% de remoção de DQO tanto para  $\text{TiO}_2$  como para  $\text{ZnO}$  após 1 minuto de tratamento. Barros e Nozaki (2002) estudaram a degradação do efluente papaleiro *kraft* utilizando a fotocátalise com  $\text{TiO}_2$  em suspensão após um pré-tratamento por coagulação/floculação e reportaram 60% de remoção de DQO. O uso de catalisadores suportados foi também testado por Yeber et al. (2000), que utilizaram  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  suportados em anéis de Rasching, e observaram que a cor foi completamente removida e o conteúdo de fenóis totais foi reduzido em 85% após 2 h de tratamento para ambos os catalisadores. Balcioglu e Arslan (1998) reportaram que apesar da alta remoção de cor, a toxicidade do efluente aumentou, indicando que o processo de fotocátalise heterogênea deve ser mais investigado para a aplicação comercial desse processo.

Recentemente, o uso de óxidos e hidróxidos de Fe(III) ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) como catalisadores heterogêneos para a oxidação de poluentes orgânicos através de diferentes oxidantes tem atraído um grande interesse entre os pesquisadores (Andreozzi et al., 2003). Esses processos têm sido designados como oxidação catalítica em fase líquida ou como processo Fenton heterogêneo.

Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio-ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos (Schwertman e Cornell, 1991). As características físicas desses três óxidos estão sumarizadas na Tabela 3.5.

Apesar do óxido de ferro apresentar uma atividade fotocatalítica menor que  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  (Kormann et al. 1989), o fato de existir em grande quantidade no meio-ambiente e de existirem poucos estudos na literatura sobre o seu uso como fotocatalisador suportado, tem motivado diversos pesquisadores. A grande dificuldade encontrada tem sido a obtenção de catalisadores estáveis, uma vez que o ferro pode ser facilmente solubilizado ou lixiviado para a fase fluida, fazendo com que o catalisador perca sua atividade.

**Tabela 3.5- Características Físicas de óxidos de ferro (Schwertmann e Cornell, 1991).**

	<b>Ferridrita</b> <b>(Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>4H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Goetita</b> <b>(α-FeOOH)</b>	<b>Hematita</b> <b>(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>
<b>Estrutura</b>	Amorfa	Cristalina	Cristalina
<b>Forma de partícula</b>	Esfera	Agulha	laminar
<b>Cor de partícula</b>	Marrom-avermelhado	Marrom-amarelado	vermelho
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,89	4,26	5,11
<b>pH<sub>pcz</sub></b>	8,9	7,5	5,4
<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	190,33	39,52	9,15

### 3.5.4 Reagente Fenton

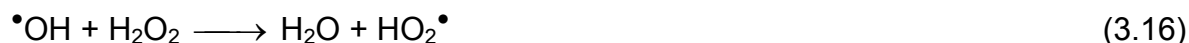
O reagente Fenton é um dos POAs e baseia-se na geração de radicais hidroxil a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>), em condição ácidas (Walling e Kato, 1971). Esta reação tem este nome por ter sido Fenton quem a observou pela primeira vez em 1894.



Íons férricos Fe<sup>+3</sup> também podem reagir com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em uma reação denominada Fenton-modificada (equações 3.13 a 3.15), regenerando íons ferrosos Fe<sup>+2</sup> e assim suportando o processo Fenton (Pérez et al., 2002a).

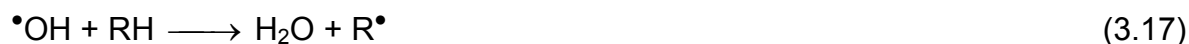


Peróxido de hidrogênio também pode reagir com radicais •OH, atuando tanto como um iniciador como também um seqüestrador (equação 3.16).



Quando comparados com radicais hidroxil •OH, os radicais hidroperoxil HO<sub>2</sub>• têm potencial de oxidação menor.

As reações de oxidação de composto oxidável genérico são representadas nas equações (3.17) e (3.18).



Pelo caráter coagulante dos íons ferro, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Portanto, geralmente o processo de oxidação avançada conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. Sendo assim, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (Kang e Hwang, 2000).

Segundo Gogate e Pandit (2004) os parâmetros de operação que podem ser otimizados para o tratamento de efluentes industriais são os seguintes:

a) pH de operação: Tem sido observado que o pH do sistema reacional afeta significativamente a degradação de poluentes (Lin e Lo, 1997). O pH ótimo em geral é próximo de 3, na maioria dos casos (Tang e Huang, 1996) e portanto é recomendado como o pH de operação. A um pH menor que 2,5 ocorre a formação de  $(\text{Fe(II)}(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$ , que reage mais lentamente com peróxido de hidrogênio, produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxil e reduzindo a eficiência de degradação (Gallard et al., 1998). Além disso, o efeito seqüestrante de radicais hidroxil por íons hidrogênio torna-se importante a um pH muito baixo (Tang e Huang, 1996) e também a reação de  $\text{Fe}^{3+}$  com peróxido de hidrogênio é inibida (Pignatello, 1992). A um pH de operação maior que 4, a velocidade de decomposição de peróxido decresce porque diminuem as espécies de ferro livre na solução devido à formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e devida também à precipitação de hidróxidos de ferro (Lin e Lo, 1997). Além disso, sabe-se que o potencial de oxidação de radicais  $\bullet\text{OH}$  diminui com um aumento no pH (Kwon et al., 1999).



b) Concentração de íons de ferro: Geralmente a velocidade de degradação aumenta com um aumento na concentração de íons ferrosos (Lin e Lo, 1997). Existe, no entanto, uma concentração ótima de ferro, que é característica do reagente Fenton. Uma grande quantidade de ferro no meio reacional acarretará um aumento na quantidade de sais de ferro inutilizáveis, que contribuirá no aumento da quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) do efluente, portanto, aconselha-se o uso de mínima concentração de ferro no meio reacional, mas que seja suficiente para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio.

c) Concentração de peróxido de hidrogênio: A concentração de peróxido de hidrogênio representa o papel mais crucial na eficiência total do processo de degradação. Geralmente tem sido observado que a eficiência de degradação aumenta com um aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio. (Lin e Peng, 1995). Entretanto, deve-se tomar cuidado na seleção da dosagem de peróxido de hidrogênio, pois a presença de peróxido residual é prejudicial para muitos microorganismos (Ito et al., 1998) e isso afetará a eficiência de degradação, quando a oxidação Fenton for usada como um pré-tratamento para a oxidação biológica. O peróxido de hidrogênio, se presente em grandes quantidades, atua como um seqüestrador de radicais hidroxil, e portanto, não é recomendado que se use peróxido de hidrogênio em excesso.

d) Concentração inicial de poluente: Geralmente efluentes com baixas cargas de poluentes são mais facilmente degradados (Kwon et al., 1999), mas os efeitos negativos do tratamento de grandes quantidades de efluentes precisam ser analisados antes da razão de diluição poder ser fixada.

e) Tipo de solução tampão usada para o ajuste de pH: Sabe-se que a velocidade de degradação de poluentes é máxima a um pH de aproximadamente 3. Portanto, o pH de operação deve ser mantido próximo a esse valor. Deve-se notar que o tipo de solução tampão usada também afeta o processo de degradação. Tem sido reportado que a eficiência de degradação usando-se o tampão ácido acético/acetato é maior que os tampões de fosfato e sulfato (Benitez et al., 2001a).

f) Temperatura de operação: Existem poucos estudos sobre o efeito da temperatura na velocidade de degradação, porém condições ambientes podem ser usadas com boa eficiência no processo. De fato, Lin e Lo (1997) reportaram a temperatura ótima de 30°C, enquanto que Rivas et al. (2001) reportaram que a eficiência de degradação não é afetada, mesmo quando a temperatura aumenta de 10 para 40°C.

g) Coagulação química: A coagulação química é um passo recomendado após a oxidação Fenton para manter a concentração de ferro solúvel dentro dos limites permitidos (Lin e Lo, 1997). A coagulação é fortemente dependente do pH e, apesar dos inúmeros trabalhos reportados na literatura, poucos se preocupam em avaliar o pH ótimo de coagulação

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton é chamado de Foto-Fenton e pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ . As reações (3.19) e (3.20) descrevem, de maneira resumida, o processo:



O  $\text{Fe}^{3+}$  é facilmente complexado com outros compostos, tornando-se estável e interrompendo a reação. A introdução da radiação UV destrói o complexo férrico gerando  $\text{Fe}^{2+}$ , que é necessário para a continuidade da reação (3.20).

O reagente Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como efluente têxtil (Dantas, 2005), surfactantes (Lin et al., 1999), na oxidação de resíduo de lixiviação de aterro (Rodrigues, 2004) e na degradação de efluente papelero (Torrades et al., 2003).

Pérez et al. (2002b) estudaram a remoção de contaminantes orgânicos no efluente de uma indústria *Kraft* sob condições fenton e foto-fenton e reportaram uma eficiência de remoção de COT de 60%, além de concluírem que a faixa de temperatura ótima de eficiência de remoção de COT sob as condições estudadas foi entre 25 e 70°C. Kavitha e Palanivelu (2004) estudaram a degradação de fenol utilizando processos fenton e foto-fenton e reportaram 96% de mineralização de fenol em 25 e 15 min através do processo foto-fenton através de luz solar e luz UV, respectivamente, enquanto que apenas 41% de mineralização ocorreu pelo processo fenton.

Apesar dos inúmeros trabalhos existentes na literatura, não existe um consenso geral sobre a relação ferro/peróxido. A razão molar de 100:1:16 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{clorofenol}$ ) foi usada por Barbeni et al. (1987). Tang e Huang (1996) reportaram uma razão de 11:1 de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  na degradação do 2,4-diclorofenol. Ruppert et al. (1993) usaram uma razão de 40:1:4 de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/4\text{-clorofenol}$  em seus estudos. Bauer e Fallmann (1997) usaram uma razão molar de 400:1 quando trataram efluentes reais. Chamarro et al. (2001) usaram razões mássicas de 5000:1 até 50:1 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ ) em seus experimentos.

A cinética da reação Fenton está condicionada pelas condições empregadas, em particular pela natureza da matéria orgânica utilizada. No entanto, a velocidade parece depender diretamente da concentração de substrato orgânico e de radicais hidroxil no meio reacional.

Embora exista um grande número de trabalhos reportados na literatura utilizando o reagente Fenton com efluentes sintéticos e reais, a maioria se refere à utilização de sais ferrosos como fonte de íons de ferro (Fenton clássico) enquanto sais férricos (Fenton modificado) são pouco explorados. Apesar da reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzir radicais  $\text{HO}_2^\bullet$ , que tem poder de oxidação menor que os radicais  $^\bullet\text{OH}$ , esse processo tem a vantagem de possuir uma eficiência maior na etapa de coagulação. Como previamente apresentado, a coagulação é favorecida quando são usados íons de alta valência ( $\text{Fe}^{3+}$ ), uma vez que quanto maior a valência do íon, maior será a sua capacidade de coagulação (Dezotti et al., 1997).

Outro processo de tratamento descrito na literatura é o eletro-Fenton. Este método representa a combinação de um processo eletroquímico com a oxidação Fenton. Sua lógica é maximizar os potenciais oxidativos de cada um dos processos, combinando-os de maneira sinérgica. Neste processo não há a adição de sais de ferro. A fonte de  $\text{Fe}^{2+}$  são placas introduzidas no efluente junto com o peróxido de hidrogênio e submetidas a uma corrente elétrica. Durante o tratamento, uma certa quantidade de ferro é continuamente dissolvida no efluente a partir da placa anódica. As equações 3.21(oxidação anódica) e 3.22 (redução catódica) simplificam o processo eletro-Fenton:



Recentemente o processo Fenton Heterogêneo tem sido descrito na literatura (Rios-Enriquez et al., 2004; Dantas et al., 2005). Esse processo é uma variação do reagente Fenton onde o ferro está imobilizado num suporte sólido. O processo Fenton catalisado por óxidos minerais é um processo oxidativo no qual a destruição dos contaminantes é alcançada pelo uso de peróxido de hidrogênio na presença de óxido de ferro insolúvel (Andreozzi et al., 2002). Este processo possuiria a vantagem de não requerer controle rígido de pH, mas não existem estudos conclusivos sobre este aspecto.

Óxidos de ferro têm área superficial relativamente elevada e, freqüentemente, controlam as concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsorptivos. Como a maioria desses óxidos está disponível somente na forma de pó fino, suas aplicações práticas são limitadas (Lai e Chen, 2001).

Para contornar estas dificuldades, técnicas de cobrimento de óxido de ferro sobre suportes sólidos estão sendo usadas. Areia (Benjamin, 1996), carvão ativado (Oliveira et al., 2002) e suportes poliméricos (Katsoyiannis e Zouboulis, 2002) foram reportados como suportes adequados para os óxidos de ferro.

### 3.6 Reatores industriais para aplicação em POAs

Na literatura científica, existem inúmeros trabalhos envolvendo os POAs, com os mais diferentes objetivos. No entanto, a sua utilização em grande escala está num ponto crucial, pois embora as empresas produtoras de reatores fotoquímicos, oxidantes e catalisadores tenham tido um grande desenvolvimento tecnológico, tem-se uma deficiência em estudos de viabilidade desses processos.

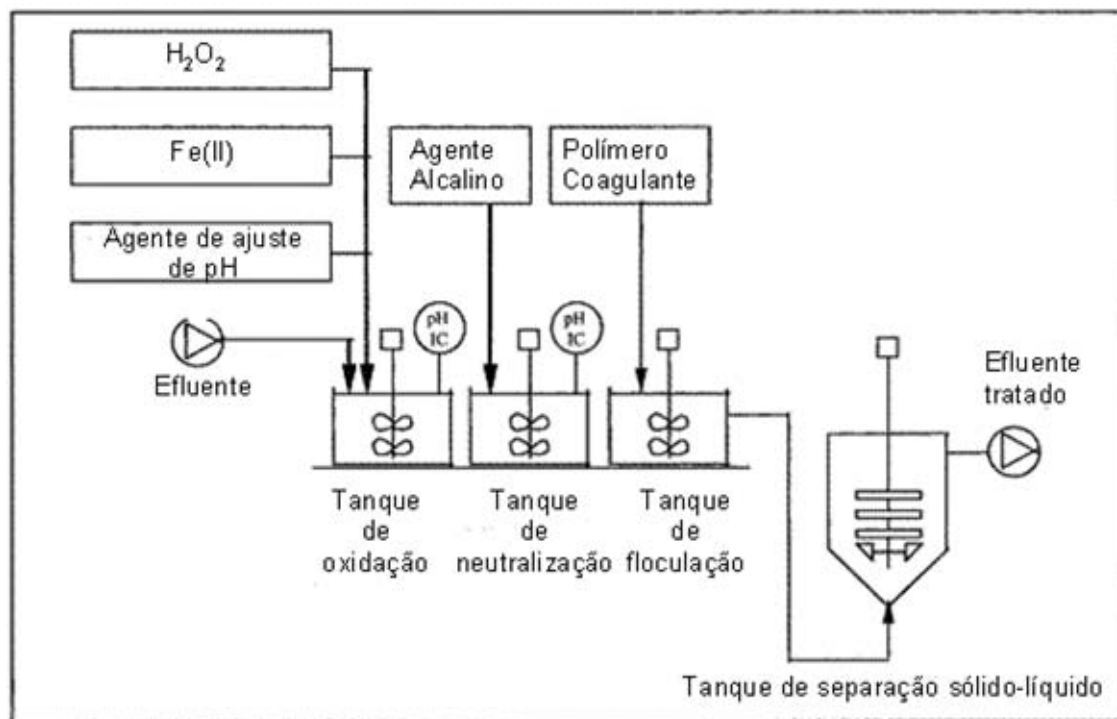
De uma forma geral, a maioria dos estudos encontrados nesta área são realizados em escala de laboratório e poucos são voltados para a análise de custos envolvidos, visando a ampliação para estudo em escala industrial. Além disso, outra dificuldade é comparar os diferentes trabalhos da literatura, mesmo que seus objetivos sejam semelhantes. Isto se deve ao fato de serem muitos os parâmetros de estudo, além de terem uma grande variabilidade de um trabalho para o outro (Teixeira e Jardim, 2004).

Algumas empresas vêm comercializando unidades pilotos de degradação fotocatalítica para testes aplicados tanto para o tratamento de água para abastecimento, quanto no tratamento de efluentes. Uma das principais características é a aplicação do catalisador imobilizado sobre superfícies sólidas de modo a eliminar a operação adicional de separação sólido-fluido. Entretanto, tem sido frequentemente publicado que a eficiência do processo é reduzida quando o catalisador é imobilizado (Sauer, 2002)

Várias configurações de reatores têm sido desenvolvidas e patenteadas, com a utilização de luz solar em substituição de luz UV, e com a utilização do catalisador imobilizado. Segundo Alfano et al. (2000), os custos de tratamento de efluente aquoso pelo sistema fotocatalítico se aproxima aos custos do tratamento com carvão ativado.

Com relação ao reagente Fenton, modelos de reatores têm sido desenvolvidos para a sua utilização em escala industrial. Um reator batelada Fenton consiste essencialmente de um reator não-pressurizado, com bombas dosadoras para a adição de ácido, base, uma solução com fonte de íons de ferro (catalisador) e peróxido de hidrogênio industrial (35-50% m/v). É recomendado

que o reator seja revestido com um material resistente a ácido, uma vez que o reagente Fenton é muito agressivo e a corrosão pode se tornar um problema sério. Para muitos efluentes industriais, o pH ideal para a reação de oxidação Fenton se encontra entre 2 e 4, e a razão ótima de catalisador/peróxido é geralmente 1:5 em massa. A adição de reagentes é feita na seguinte seqüência: efluente seguido pela adição de ácido sulfúrico diluído (para manutenção de condições ácidas) ou pela solução de catalisador, base ou ácido para o ajuste de pH a um valor constante e por último o peróxido de hidrogênio. Como a composição do efluente é altamente variável, o reator Fenton precisa ser projetado para proporcionar flexibilidade na operação dos parâmetros. Após a etapa de oxidação química, o efluente é transferido para um tanque de neutralização onde o pH do efluente é ajustado segundo o pH ótimo de coagulação do sal de ferro utilizado, seguindo então para o tanque de floculação, onde ocorre a separação entre as fases sólida e líquida e também para controlar o conteúdo de sólidos totais dissolvidos (SD). Uma representação esquemática do tratamento pelo processo Fenton é mostrada na Figura 3.4.



**Figura 3.4-** Representação esquemática para o reagente Fenton (Gogate e Pandit, 2004).

## 4 Metodologia Experimental

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 4.1 Material

#### 4.1.1 Produtos Químicos.

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados com 2 coagulantes comercialmente disponíveis: Sulfato Férrico SF1 (Kemwater Brasil S.A.) e Sulfato Férrico SF2 (Carbonífera Criciúma S.A.). A composição dos coagulantes é mostrada na Tabela 4.1.

*Tabela 4.1- Características dos coagulantes utilizados.*

Sulfato Férrico SF1	Densidade: 1,56 g/mL
	Ferro total: 195 g/L
	Alumínio: ND*
Sulfato Férrico SF2	Densidade: 1,27 g/mL
	Ferro total: 78 g/L
	Alumínio: 2,604 mg/L

ND\* - não detectado

O catalisador utilizado nos ensaios de fotocatalise heterogênea é um compósito de óxido de ferro e carvão mineral e foi fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A. sendo designado neste trabalho como C10. A Tabela 4.2 mostra a caracterização textural e composição química do catalisador.

Os ensaios de reagente Fenton modificado foram realizados com sulfato férrico SF2 como fonte de íons de ferro e com peróxido de hidrogênio (Degussa, 50% m/v). Todos os demais reagentes utilizados, para ajuste de pH e realização das análises, eram de pureza analítica (Merck).

***Tabela 4.2- Caracterização do carvão C10.***

Area BET , m <sup>2</sup> /g		4,9
Volume de microporos, cm <sup>3</sup> /g		1,4. 10 <sup>-3</sup>
Largura dos microporos, nm		3,20
Distribuição do tamanho de poros, %		
Micro		55,5
Meso		16,5
Macro		28,0
Ponto de carga zero		8,4
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m/m)		1,5
Composição química, %	C	7,89
	O	30,55
	Al	23,36
	Si	29,64
	K	1,92
	Ti	0,82

#### **4.1.2 Efluente Papeleiro**

Neste trabalho foi utilizado o efluente de uma indústria de papel e celulose do estado de Santa Catarina. O efluente bruto foi coletado após o tanque de Equalização da Estação de Tratamento de Efluentes da indústria. Ressalta-se que a indústria que forneceu o efluente não possuía unidade de recuperação de licor negro e etapa de branqueamento. O efluente foi armazenado em um recipiente de PVC de 50 L a 5°C. As características iniciais médias dos efluentes coletados em 4 amostragens realizadas durante este estudo estão mostradas na Tabela 4.3.

***Tabela 4.3- Faixa dos valores observados para diferentes amostras coletadas.***

pH	2,5-10,0
ST (mg/L)	1396-8912
SD (mg/L)	1132-1606
SS (mg/L)	226-7632
STF (mg/L)	554-2700
STV (mg/L)	800-6212
SDF (mg/L)	470-1150
SDV (mg/L)	456-662
SSF (mg/L)	70-1914
SSV (mg/L)	180-5718
DQO (mg/L)	840-964
DQO <sub>SOLÚVEL</sub> (mg/L)	702-950
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	327-450
COT (mg/L)	411-451
Cor (PtCo) (mg/L)	847-4528



Para ilustrar a variabilidade de composição e características dos efluentes da indústria de papel e celulose são apresentados na Tabela 4.4 alguns dados recentes referentes ao efluente papelero de diversas procedências.

***Tabela 4.4- Características dos efluentes de diversas indústrias de papel celulose e de diferentes etapas do processo*** (Pokhrel e Viraraghavan, 2004).

Parâmetros						Procedência do Efluente
pH	ST (mg/L)	SS (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	DQO (mg/L)	Cor (Pt-Co)	
11,6	51589	23319	13088	38588	16,6 <sup>a</sup>	Digestor
10,0	1810	256	360	-	-	Polpação
2,5	2285	216	140	-	-	Branqueamento
4,5	-	503	170	723	243	Máquina de papel
7,6	3318	2023	103	675	1,0 <sup>a</sup>	Efluente combinado
8,7	2415	935	425	845	ME	Indústria de papel
7,8	4200	1400	1050	4870	ME	Indústria de polpa e papel
8,2	1200	150	175	-	250	Indústria de polpa não-branqueada
7,5	-	1133	1566	2572	4033	Indústria de polpa branqueada

<sup>a</sup> Absorbância (465 nm); ME (marrom escuro).

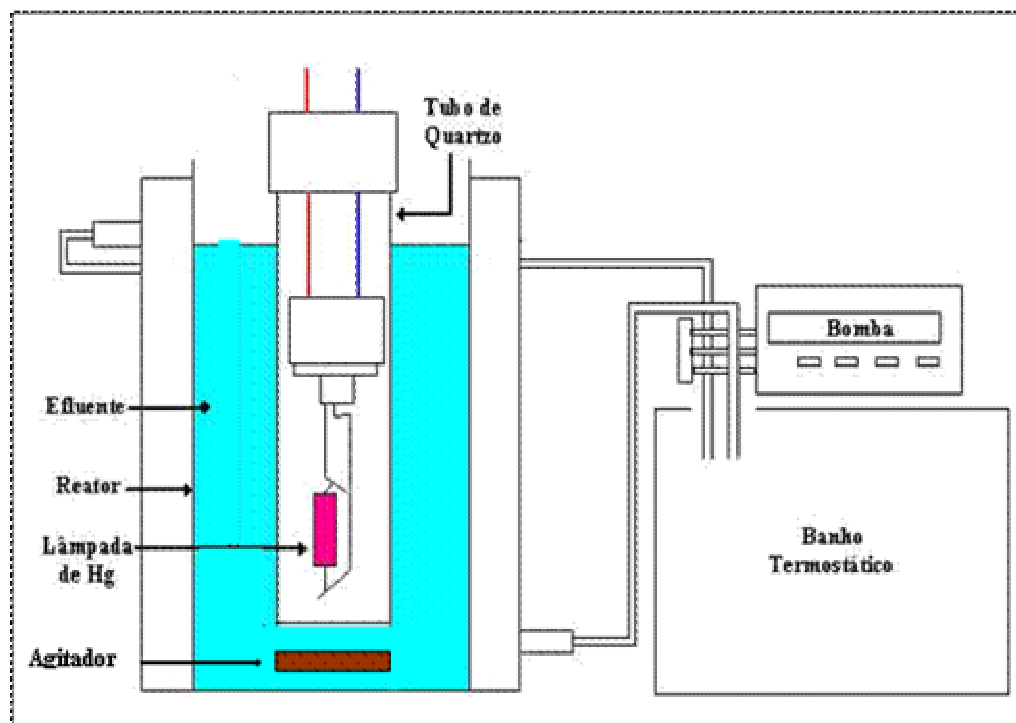
No Brasil não existe uma legislação que forneça os limites de lançamento para este tipo específico de efluente, devendo-se obedecer às normas estaduais e a legislação federal. Os padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora podem ser encontrados na resolução nº 357 de 2005 do CONAMA, sendo que esses padrões podem ser redefinidos pelos órgãos de poluição locais, em função das necessidades específicas de cada região.

Os parâmetros como cor, ST, DBO<sub>5</sub> e DQO não são contemplados especificamente na legislação federal como parâmetros de lançamento de efluentes, de modo que a qualidade do efluente para estes parâmetros deve ser avaliado de acordo com a classe do corpo d'água em que este será lançado.

### 4.1.3 Reatores

O sistema utilizado nos ensaios de fotólise e fotocátalise pode ser demonstrado esquematicamente através da Figura 4.1

O sistema reacional fotocatalítico consistia de um tubo de vidro transparente com volume útil de 2 litros, revestido com papel alumínio e equipado com refrigeração a água, agitação magnética e borbulhamento contínuo de ar (2L/min). A radiação UV foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 80 W, sem o bulbo protetor, inserida na solução por meio de um tubo de quartzo. A função do papel alumínio é possibilitar uma máxima iluminação dentro do reator, minimizando a perda de fluxo de radiação para o exterior. A agitação do sistema foi proporcionada pelo uso de um agitador magnético, que permitiu que o catalisador se mantivesse em suspensão. Além disso, o reator era encamisado com tubo de PVC para manter a temperatura constante através da circulação de água e evitar o contato dos raios ultravioleta com o exterior, já que os mesmos podem causar danos à saúde.



*Figura 4.1- Sistema utilizado nos ensaios de fotólise e fotocátalise (Sauer, 2002).*

O sistema reacional utilizado nos ensaios de coagulação/floculação e nos ensaios de reagente Fenton era constituído de 6 reatores bateladas com capacidade para 400mL, em um aparelho tipo Jar Test, marca Alfatecnoquímica. Este equipamento tem a capacidade de realização de 6 ensaios simultâneos, com controle de rotação (agitação mecânica) ajustável de 0 a 150 rpm, além de ser provido de iluminação através de uma lâmpada fluorescente, como pode ser observado na Figura 4.2.

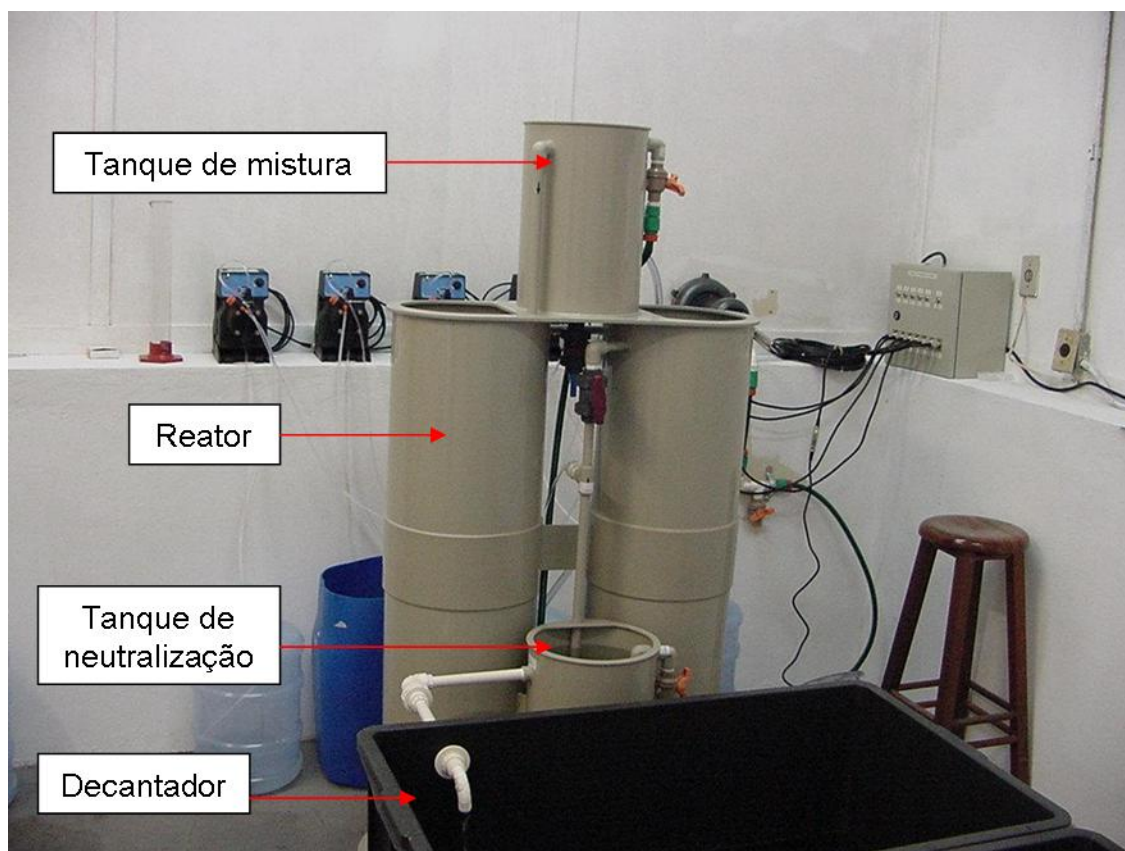


***Figura 4.2- Aparelho Jar Test de 6 provas utilizado nos ensaios de coagulação/floculação e nos ensaios de reagente Fenton.***

#### 4.1.4 Planta Piloto

O sistema empregado nos testes em escala piloto para tratar o efluente papaleiro pelo processo de coagulação/floculação e pelo processo Fenton modificado é mostrado na Figura 4.3. Esse sistema pode ser dividido em 4 partes: tanque de mistura, reator, tanque de neutralização e decantador. Todo o sistema foi operado a pressão atmosférica e temperatura ambiente.

O sistema consiste de dois tanques cilíndricos de 20 L (tanque de mistura e tanque de neutralização) providos de agitação por ar comprimido, dois tanques cilíndricos de 50 L cada (reator), 3 tanques retangulares de 330 L cada um (decantador), quatro bombas dosadoras, uma bomba centrífuga e um compressor de ar. O sistema conta também com um container de 1000 L utilizado para armazenar o efluente a ser tratado.



*Figura 4.3- Planta piloto utilizada nos testes de coagulação/floculação e nos testes de reagente Fenton modificado.*

## **4.2 Métodos**

### **4.2.1 Métodos Analíticos**

#### **4.2.1.1 pH**

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor de pH (marca Micronal B474), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

#### **4.2.1.2 Cor**

A cor foi determinada de acordo com o método padrão Platinum-Cobalt seção 2120 C (APHA, 1995), o qual se baseia na medida de absorbância de uma solução e sua correlação com a absorbância de uma solução padrão de platina e cobalto. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Visível (UV- 1650 PC, Shimadzu), fazendo-se a leitura de absorbância, no comprimento de onda de 455nm. Os resultados foram expressos em mg/L PtCo.

#### **4.2.1.3 Compostos Aromáticos**

A grande maioria dos compostos aromáticos absorve no comprimento de onda de 254 nm. Entretanto, peróxido de hidrogênio também absorve a este comprimento de onda. Por esta razão, foi escolhido o comprimento de 280 nm como medida de aromaticidade ( $UV_{280}$ ) do efluente; situação em que não é encontrada uma possível interferência de peróxido de hidrogênio residual (Ravikumar e Gurol, 1994).

#### **4.2.1.4 Concentração de Ferro**

As análises de ferro total foram realizadas pelo método colorimétrico o-fenantrolina (APHA, 1995).

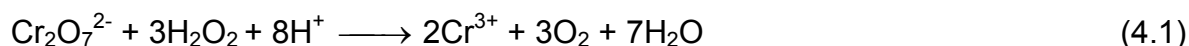
#### **4.2.1.5 Peróxido de Hidrogênio Residual**

As análises de  $H_2O_2$  residual foram realizadas através do método iodométrico (Kolthoff, 1920), menos susceptível à interferência de compostos orgânicos, sendo que o limite mínimo de detecção era de 10 mg/L.

#### 4.2.1.6 DQO

As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram realizadas através do método colorimétrico de Refluxo Fechado segundo metodologia padrão (APHA, 1995).

A concentração residual de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) interfere na medida de DQO ao consumir K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (equação 4.1) (Talinli e Anderson, 1992).



Esta interferência foi corrigida conhecendo-se a DQO de uma solução de peróxido de hidrogênio. Medidas de DQO em soluções de peróxido de hidrogênio de concentração 1 g/L foram realizadas e, conhecendo-se então a concentração de peróxido de hidrogênio residual, as correções eram realizadas. Lin e Lo (1997) encontraram em seu trabalho que 1 g/L de peróxido de hidrogênio corresponde a 270 mg/L de DQO.

#### 4.2.1.7 DBO<sub>5</sub>

As análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>) foram realizadas através do método *Winkler* das diluições sucessivas durante 5 dias (APHA, 1995), segundo o qual um determinado volume de amostra, com pH previamente ajustado entre 6,8 e 7,1, era inoculado com esgoto (semente), dentro de um frasco de vidro de aproximadamente 300 mL, que era completado com água de diluição salina. Após esse procedimento, os frascos contendo diferentes diluições da amostra eram incubados a 20 °C durante 5 dias em uma estufa.

#### 4.2.1.8 Toxicidade Aguda

O grau da toxicidade pode ser avaliado através do efeito que a dose ou concentração de certa substância causará a determinado organismo num dado intervalo de tempo. A toxicidade aguda corresponde a uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos a um estímulo, que se manifesta, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas. Neste trabalho, os testes de toxicidade foram realizados utilizando-se o microcrustáceo *Artemia salina*.

*Artemia salina* é um pequeno crustáceo marinho característico de poços e pequenos lagos de água salgada e apresenta uma grande adaptação às variações de salinidade. Os náuplios da *Artemia salina* (Figura 4.4) são utilizados internacionalmente em testes de toxicidade por apresentarem características significativas como: os seus organismos adultos têm um grande potencial reprodutivo; são de fácil aquisição no mercado e manutenção em laboratório; os cistos (ovos) são de fácil eclosão e os testes apresentam uma boa reprodutividade (Silva, 2002).

O procedimento de eclosão e crescimento dos náuplios ocorreu a 20°C, com luz artificial e aeração. O teste foi realizado em uma placa multipoços, tendo-se a primeira coluna da placa preenchida com solução salina e as restantes com diferentes concentrações do efluente. Foi ainda utilizada uma linha de lavagem, onde foram colocados em torno de 50 náuplios por cubeta para a transferência às demais. Os cálculos foram efetuados de acordo com a metodologia proposta por Reed e Muench (1993).



**Figura 4.4- *Artemia salina***

#### **4.2.1.9 Análise de sólidos totais**

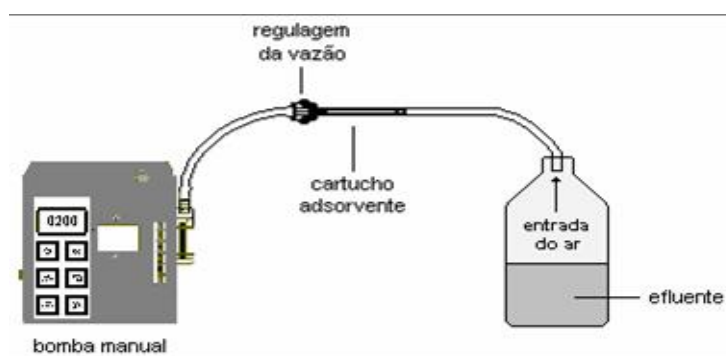
As análises de ST, STF, STV, SD, SDF, SDV foram realizadas segundo o procedimento descrito no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” ( APHA, 1995), baseado na secagem de um determinado volume de material a 105 °C, em uma cápsula de porcelana, durante um período de 14 horas ou até peso constante, utilizando estufa da marca AD, e após pesagem, calcinado a 550 °C durante duas horas ou peso constante em mufla da marca QUIMIS. Os valores de SS, SSF e SSV foram obtidos pela diferença entre os sólidos totais e sólidos dissolvidos.

#### 4.2.1.10 Análise de redução de odores do efluente papaleiro

As análises físico-químicas e olfatométricas foram realizadas no Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

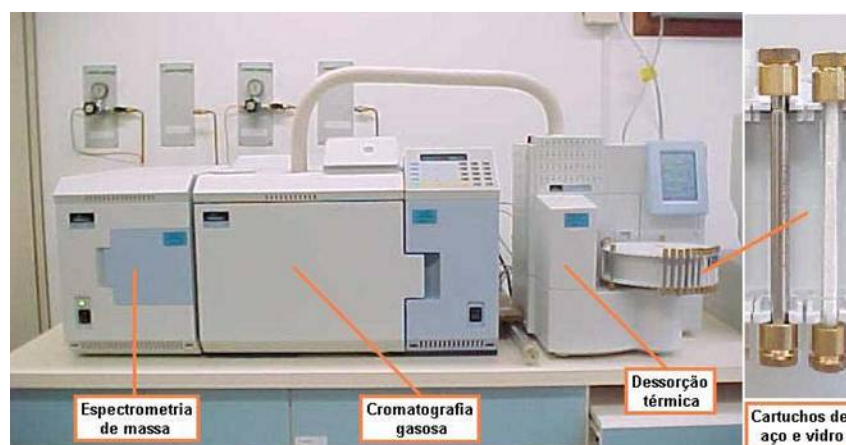
##### 4.2.1.10.1 Análise físico-química

A amostragem físico-química baseia-se no princípio da adsorção dos gases em leito adsorvente para posterior análise em um método mais adequado aos compostos coletados. A Figura 4.5 mostra o esquema de amostragem (conforme TO-17 da USEPA). Neste caso, uma bomba manual succiona o ar fazendo-o passar através de um cartucho de aço contendo o suporte adsorvente.



*Figura 4.5- Esquema de amostragem para análise físico-química*

A análise físico-química da amostra foi realizada através da combinação de dessorção térmica, cromatografia gasosa e detecção por espectrometria de massas. A Figura 4.6 ilustra o equipamento completo utilizado nestas análises.



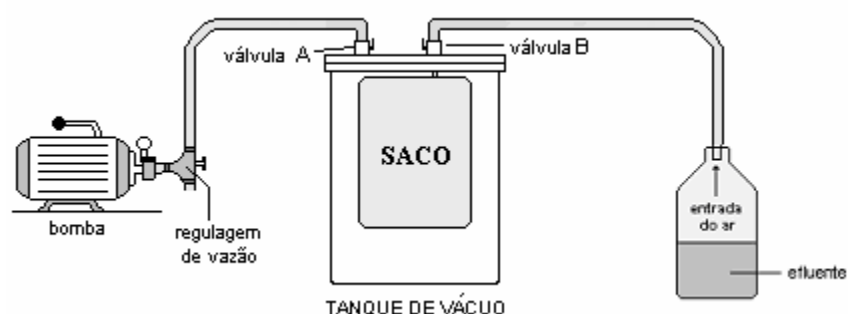
*Figura 4.6- Equipamento utilizado na análise de odores: cromatógrafo, espectômetro de massa e dessorvedor térmico.*



#### 4.2.1.10.2 Análise olfatométrica

As amostras foram coletadas em sacos Tedlar (material inerte), específicos para odores. O saco de amostragem foi colocado no interior de um vaso hermeticamente fechado. O vaso foi então conectado para sucção a uma bomba de aspiração de ar, provocando depressão em seu interior. Após o vácuo no vaso, este é cheio até as pressões interior e exterior equivalerem-se novamente.

A Figura 4.7 mostra o esquema de amostragem. Aqui os efluentes também foram amostrados diretamente do interior do frasco, concomitante à amostragem físico-química.



*Figura 4.7- Esquema de amostragem para a análise olfatométrica*

Para detecção do limite de percepção olfativo ( $K_{50}$ ) foi utilizado o olfatômetro de diluição dinâmica, marca Odile, versão 2000. O olfatômetro é composto por sistema de ar puro; unidade de pressurização; unidade de diluição; mesa olfatométrica com 6 baias (boxes); e software de operação em computador. As diluições são realizadas de maneira decrescente e logarítmica. O software faz a análise contínua dos resultados, trabalhando com a média logarítmica de cada um dos jurados e depois com a média dos 6 jurados (Figura 4.8a).

Cada boxe é provido de um painel para votação e três saídas de ar, das quais apenas uma sai a mistura de ar odorante com ar puro. As outras duas saídas recebem somente ar puro. A amostra diluída é apresentada de maneira aleatória aos jurados, e ocorre em diversas ordens de diluição (Figura 4.8b).



(a)



(b)

**Figura 4.8- Mesa olfatométrica com os jurados (a) e saídas de ar propostas ao jurado (b).**

No momento da votação, o jurado tem 15 segundos para inalar as três saídas. Percebendo algum tipo de odor, deverá apertar o botão correspondente, abaixo do tubo de saída do odor, e o voto será registrado pelo software. Caso o jurado perceba um odor muito forte, deverá apertar duas vezes o botão. Caso não perceba nenhum odor, deverá apertar o botão “Sem odor”.

### **4.3 Ensaios Experimentais**

#### **4.3.1 Ensaio de coagulação e floculação**

O melhor coagulante, a dosagem e pH ótimos foram avaliados experimentalmente através de testes de jarros. Ajustou-se o pH do efluente para 5,5 e adicionaram-se 300 m/L de efluente em cada jarro. Após a adição dos coagulantes em diferentes concentrações, agitou-se fortemente a amostra a 90 rpm durante 3 minutos e a 30 rpm por 20 minutos. As concentrações dos coagulantes, expressa como ferro total, variaram de 30 a 180 mg/L e a faixa de pH entre 4 e 11. Após 1 h de decantação, coletaram-se amostras do sobrenadante para a determinação de DQO, cor e turbidez.

#### **4.3.2 Ensaio de adsorção**

A capacidade adsorptiva do catalisador C10 utilizado nos ensaios de fotocatalise heterogênea foi avaliada em experimentos na ausência de luz, com o efluente pré-tratado através do método estático, a 25°C por um período de 24 horas de contato.

#### **4.3.3 Ensaios de fotólise e fotocatalise**

A dosagem do catalisador C10, expressa como concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , foi de 300 mg/L e a etapa de degradação fotocatalítica foi realizada com 1,5 L de efluente pré-tratado por coagulação/floculação a 25 °C. A relação DQO:  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi 1. As reações tiveram duração de 4h e a eficiência do processo foi monitorada pela determinação de DQO, cor e turbidez.

#### **4.3.4 Ensaio de reação Fenton**

O sistema reacional do processo Fenton era constituído de 6 béqueres com capacidade para 400mL, em um aparelho Jar Test. Desta maneira foi possível avaliar os ensaios simultaneamente. Foram adicionados 300 mL de efluente em cada jarro, seguido da quantidade desejada de íons ferro, procedeu-se então, ao ajuste de pH desejado e em seguida adicionou-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  em quantidade adequada à concentração desejada. Nesta etapa de oxidação química, as amostras foram fortemente agitadas durante 1 hora a 90 rpm e logo em seguida realizou-se a etapa de coagulação química onde o pH foi ajustado na faixa desejada e as amostras foram agitadas durante 20 minutos a 30 rpm.

Os testes que avaliaram o efeito da concentração de ferro total foram realizados variando-se a concentração de 100 a 1000 mg/L para 3 diferentes concentrações fixas de peróxido de hidrogênio (100, 500 e 1000 mg/L). O efeito do pH nas etapas de oxidação e coagulação foi avaliado realizando-se testes em faixas de pH entre 1,5 - 4 e 4,5 - 8,5, respectivamente. Os testes para avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio foram feitos variando-se a concentração de peróxido entre 0 e 2000 mg/L para uma concentração fixa de ferro total de 400 mg/L. A cinética de degradação do efluente foi realizada durante 1 h com as condições ótimas obtidas.

#### **4.4 Teste em escala piloto**

O sistema em escala piloto foi utilizado para a realização de testes de coagulação/floculação e de reagente Fenton. A medida da vazão do efluente, do pH do tanque de mistura e do tanque de neutralização foram feitas manualmente através de uma proveta de 500 mL e de um aparelho de medição de pH.

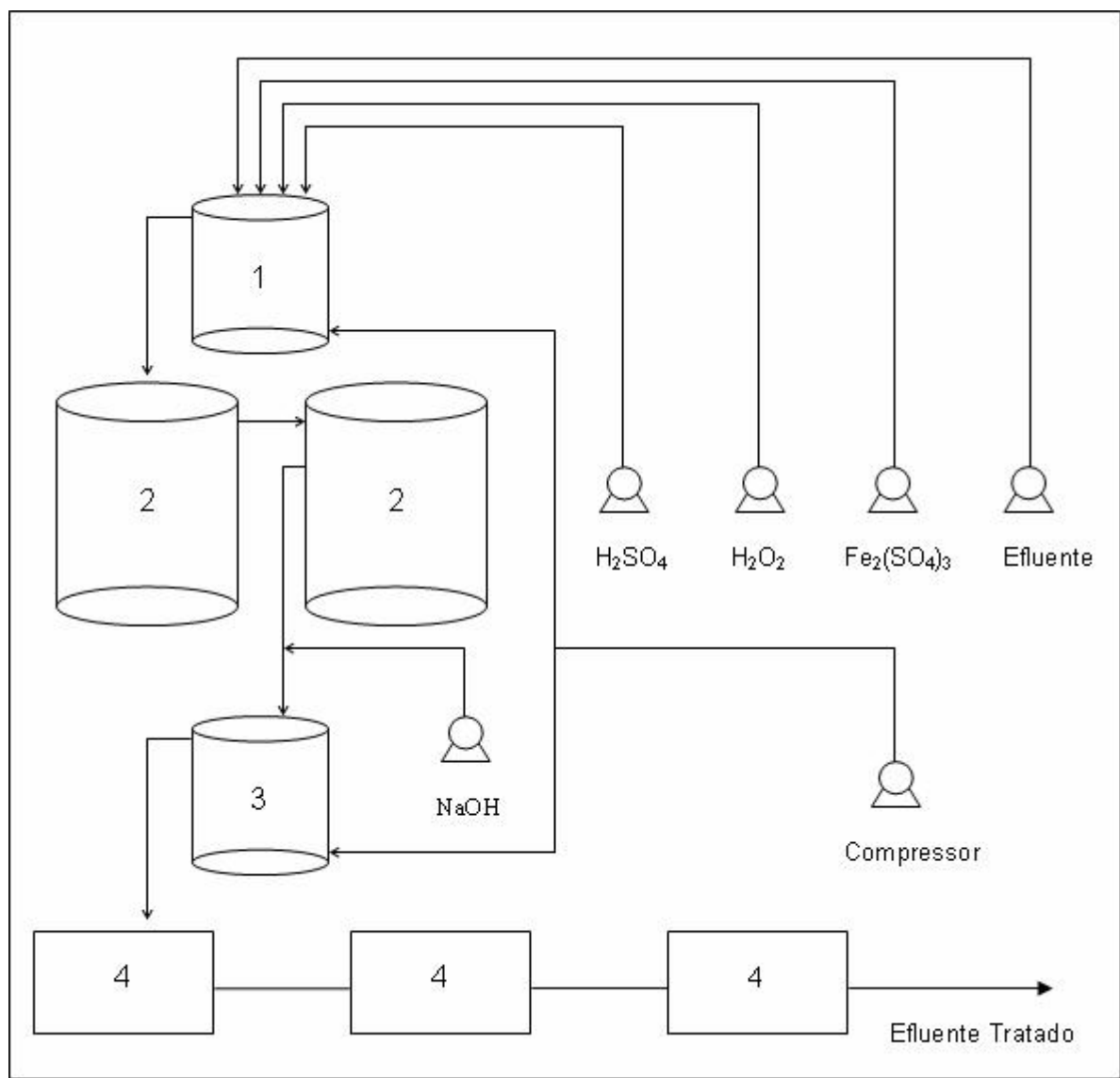
##### **4.4.1 Teste piloto com coagulação/floculação**

Primeiramente realizou-se o teste de coagulação/floculação onde adicionou-se efluente e solução de sulfato férrico ao tanque de mistura, provido de agitação por ar comprimido. O efluente foi adicionado através de uma bomba centrífuga a uma vazão de 100 L/h e o sulfato férrico através de uma bomba dosadora a uma concentração de 180 mg/L. A mistura seguiu por gravidade, então, para o reator e em seguida para o tanque de neutralização onde o pH da mistura foi ajustado em torno de 6, adicionando-se solução de hidróxido de sódio através de uma bomba dosadora. As amostras para a realização das análises foram coletadas na saída do tanque de neutralização.

##### **4.4.2 Teste piloto com reagente Fenton**

O teste de reagente Fenton foi realizado adicionando-se efluente, sulfato férrico, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico ao tanque de mistura, provido de agitação por ar comprimido. O efluente foi adicionado através de uma bomba centrífuga a uma vazão de 100 L/h; as outras soluções foram diluídas e adicionadas através de bombas dosadoras de modo que se obtivessem os parâmetros desejados: pH de reação (2,5), concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  (400 mg/L) e peróxido de hidrogênio (1000 mg/L).

Em seguida a mistura seguiu por gravidade para o reator, onde permaneceu 1 h reagindo, então, a mistura seguiu novamente por gravidade para o tanque de neutralização onde o pH da mistura foi ajustado em torno de 5 adicionando-se solução diluída de hidróxido de sódio através de uma bomba dosadora. Após o sistema atingir o estado estacionário, coletou-se as amostras para a realização das análises na saída do tanque de neutralização.



**Figura 4.9- Diagrama esquemático da planta piloto utilizada nos testes.**  
**(Tanque de mistura (1); Reator (2); Tanque de neutralização (3); Decantador (4))**

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 mostram em detalhe o tanque de mistura, o reator e o tanque de neutralização respectivamente.



*Figura 4.10- Detalhe do tanque de mistura*



*Figura 4.11- Detalhe do reator*



*Figura 4.12- Detalhe do tanque de neutralização*

## 5 Resultados

### 5.1 Tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose por coagulação/floculação e fotocatalise heterogênea

**Resumo:** Neste trabalho avaliou-se a degradação do efluente de uma indústria de papel e celulose por um processo combinado de coagulação/floculação com sulfato férrico seguido de uma reação fotocatalítica utilizando óxido de ferro suportado em carvão como catalisador. A dosagem ótima de sulfato férrico, expressa como  $\text{Fe}^{3+}$ , foi de 90 mg/L e a faixa ótima de pH encontrada foi entre 4 e 6. A eficiência do processo foi avaliada em termos da remoção de DQO, cor e turbidez. A capacidade adsortiva do catalisador foi avaliada em experimentos na ausência de luz, com o efluente pré-tratado. Na etapa fotocatalítica foram investigadas as contribuições isoladas da degradação do efluente pela luz UV, pelo oxigênio dissolvido e pelo peróxido de hidrogênio. O ferro residual solúvel após os tratamentos foi investigado. Após a etapa de coagulação/floculação, as remoções de DQO, cor e turbidez foram respectivamente de 20%, 92% e 97%. A maior remoção de DQO obtida utilizando os processos combinados ocorreu com a combinação do tratamento coagulação/floculação seguido por UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  alcançando 60% de remoção total de DQO. A cinética de degradação fotocatalítica revelou que a reação é rápida e alcançou máxima remoção em 1 hora.

**Palavras-Chaves:** Efluente de papel e celulose, coagulação e floculação, fotocatalise heterogênea, processos avançados de oxidação, catalisadores suportados, peróxido de hidrogênio.

#### 5.1.1 Introdução

A indústria de papel e celulose representa uma das atividades que emprega grandes volumes de água e libera uma descarga altamente tóxica. Diariamente, estima-se que são liberados mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes produzidos na polpação e branqueamento da celulose por estas indústrias distribuídas ao redor do planeta (Bertazzoli e Pelegriani, 2002).

A maioria dos tratamentos encontrados nas indústrias de papel e celulose consiste de um tratamento primário (coagulação, floculação, flotação com ar), seguido pelo tratamento secundário (lagoas aeradas, lodos ativados, lagoas anaeróbias) (Thompson et al., 2001)

A coagulação e a floculação consistem na clarificação das águas pelo arraste do material finamente dividido em suspensão por agentes coagulantes (Barros e Nozaki, 2002), sendo que os mais usados são os sais trivalentes de ferro ou alumínio. Os tratamentos convencionais não são satisfatórios para a remoção de compostos orgânicos tóxicos e cor do efluente de papel e celulose, entretanto, novas tecnologias têm sido reportadas na literatura para o tratamento desse tipo de efluente, como os processos avançados de oxidação.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são correntemente utilizados para destruição de poluentes orgânicos (Oturán et al., 2001). Esses processos são baseados na geração de radicais hidroxil que são altamente oxidantes e podem destruir rápida e não-seletivamente inúmeros compostos. A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia emergente que se destaca por destruir poluentes orgânicos persistentes utilizando como catalisador um semicondutor que é ativado por radiação UV do sol ou artificial. Com iluminação, partículas do semicondutor absorvem fótons que podem excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando assim elétrons e vacâncias. Uma vez formado o par elétron/vacância, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores (Poulios e Aetopoulou, 1999). Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. O processo global pode ser sumarizado pela equação 5.1.





O procedimento mais eficiente para o tratamento de águas contaminadas utiliza o catalisador em suspensão. No entanto, a recuperação ou separação do catalisador dificulta o uso desta técnica em grande escala. Para contornar estas dificuldades muitos pesquisadores têm estudado a imobilização do catalisador em diferentes suportes. Este processo é vantajoso devido à possibilidade do catalisador ser reutilizado. No entanto, tem sido observado que pode haver redução da eficiência do processo devido à diminuição do transporte de massa para a superfície do catalisador, dependendo da forma e tipo de suporte.

A eficiência do tratamento fotocatalítico depende da adequada iluminação do catalisador, que por sua vez, será modificada pela transmitância do efluente líquido. Isto significa que, no caso do efluente de papel e celulose, um pré-tratamento pode ser necessário.

Os principais objetivos deste trabalho foram:

- Comparar a eficiência entre dois coagulantes comerciais com diferentes composições na etapa de coagulação e floculação.
- Determinar a dosagem e o pH ótimo de atuação do coagulante selecionado.
- Avaliar o uso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suportado em carvão como catalisador heterogêneo.

## **5.1.2 Experimental**

### **5.1.2.1. Material e Métodos**

Neste trabalho foi utilizado o efluente de uma indústria de papel e celulose do estado de Santa Catarina. O efluente foi armazenado em um recipiente de PVC de 50 L a 5°C, e foram retiradas alíquotas em quantidades necessárias para os procedimentos experimentais.

As análises de caracterização do efluente bruto foram realizadas de acordo com as metodologias padrões (APHA, 1995) e a caracterização é mostrada na Tabela 5.1. As análises de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foram realizadas através do método iodométrico (Kolthoff, 1920) e a determinação da concentração de ferro total no efluente tratado foi realizada através do método colorimétrico o-fenantrolina (Hach, 2000).

***Tabela 5.1- Caracterização do Efluente Papeleiro.***

pH	2,5
Sólidos Totais (mg/L)	2020
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	1606
Sólidos Suspensos (mg/L)	414
DQO (mg/L)	862
DQO <sub>SOLÚVEL</sub> (mg/L)	723
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	450
Cor (PtCo) (mg/L)	847

#### **5.1.2.2. Coagulação e Floculação**

Dois coagulantes (SF1 e SF2) comercialmente disponíveis foram utilizados neste trabalho. A composição dos coagulantes é mostrada na Tabela 5.2.

O melhor coagulante, a dosagem e pH ótimos foram avaliados experimentalmente através de testes de jarros. Ajustou-se o pH do efluente para 5,5 e adicionaram-se 300 mL de efluente em cada jarro. Após a adição dos coagulantes em diferentes concentrações, agitou-se fortemente a amostra a 90 rpm durante 3 minutos e a 30 rpm por 20 minutos. As concentrações dos coagulantes, expressas como concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$ , variaram de 30 a 180 mg/L e a faixa de pH entre 4 e 11. Após 1 h de decantação, coletaram-se amostras do sobrenadante para a determinação de DQO, cor e turbidez.

***Tabela 5.2- Características dos coagulantes utilizados.***

Sulfato Férrico SF1	Densidade: 1,56 g/mL
	Ferro total: 195 g/L
	Alumínio: ND*
Sulfato Férrico SF2	Densidade: 1,27 g/mL
	Ferro total: 78 g/L
	Alumínio: 2,604 mg/L
ND* - não detectado	

### 5.1.2.3 Degradação Fotocatalítica

O catalisador utilizado é compósito de óxido de ferro e carvão mineral e foi fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A. sendo designado como C10. A Tabela 5.3 mostra a caracterização textural e composição química do catalisador.

A capacidade adsortiva do catalisador foi avaliada em experimentos na ausência de luz, com o efluente pré-tratado através do método estático, a 25°C por um período de 24 horas de contato. Na etapa fotocatalítica, a dosagem do catalisador, expressa como concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , foi de 300 mg/L, e o volume de efluente pré-tratado utilizado foi 1,5 L. A relação DQO:  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi 1. As reações tiveram duração de 4h e a eficiência do processo foi monitorada pela determinação de DQO, cor e turbidez.

O sistema reacional foi descrito previamente por Sauer (2002) e consistia de um tubo de vidro (2 L) revestido com papel alumínio e equipado com refrigeração a água, agitação magnética e borbulhamento contínuo de ar (2L/min). A radiação UV foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 80 W, sem o bulbo protetor, inserida na solução por meio de um tubo de quartzo.

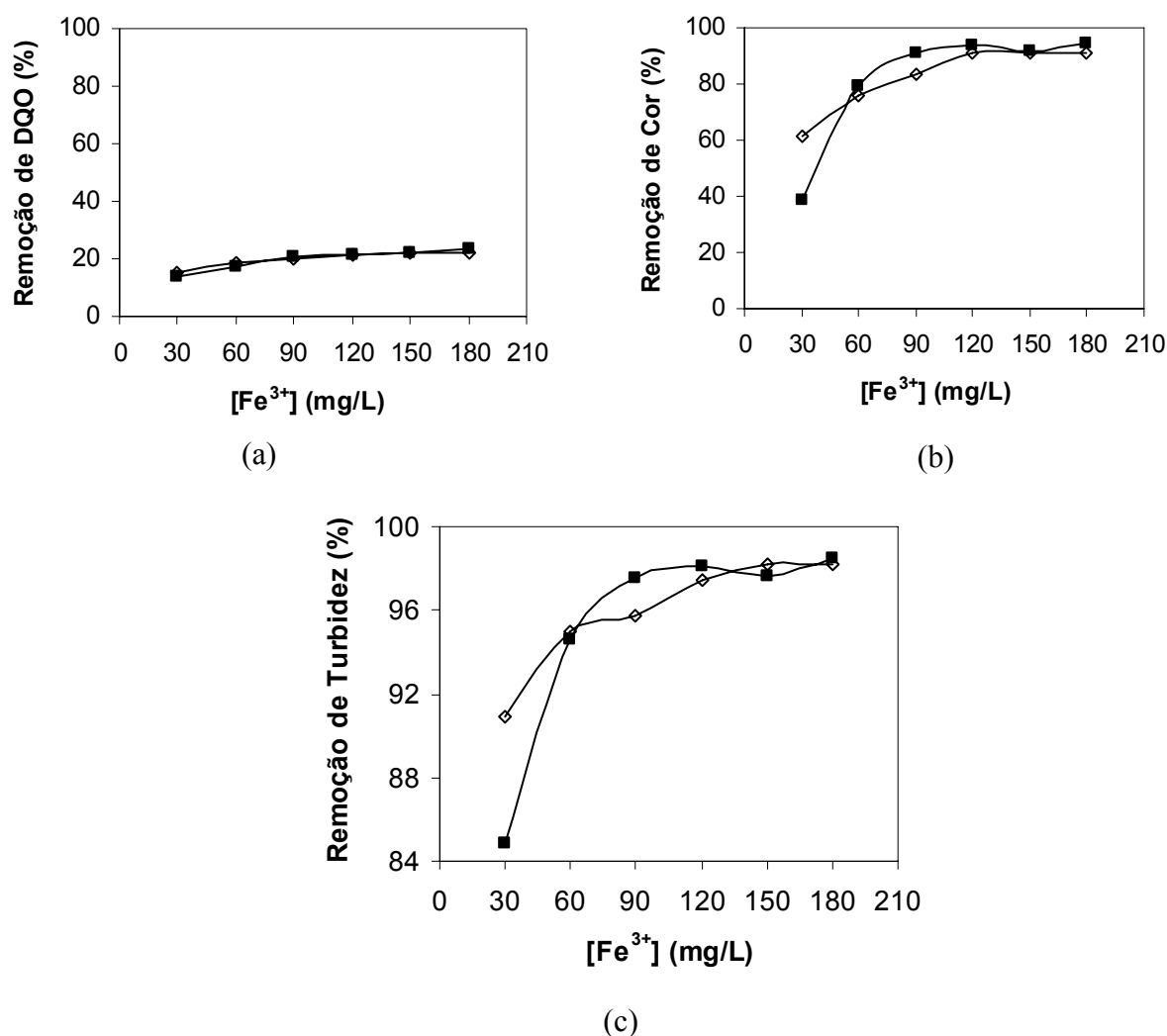
*Tabela 5.3- Caracterização do carvão C10.*

Area BET , m <sup>2</sup> /g		4,9
Volume de microporos, cm <sup>3</sup> /g		1,4. 10 <sup>-3</sup>
Largura dos microporos, nm		3,20
Distribuição do tamanho de poros, %		
Micro		55,5
Meso		16,5
Macro		28,0
Ponto de carga zero		8,4
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m/m)		1,5
Composição química, %	C	7,89
	O	30,55
	Al	23,36
	Si	29,64
	K	1,92
	Ti	0,82

### 5.1.3. Resultados e Discussões

#### 5.1.3.1. Pré-tratamento do efluente de papel e celulose através de coagulação/floculação

A Figura 5.1 mostra os resultados de remoção de DQO, cor e turbidez através do processo de coagulação/floculação. Observa-se que os dois coagulantes tiveram a mesma eficiência tanto para a remoção de DQO, cor e turbidez, para as mesmas dosagens de  $\text{Fe}^{3+}$ , apesar do coagulante SF2 ter maior concentração de alumínio.



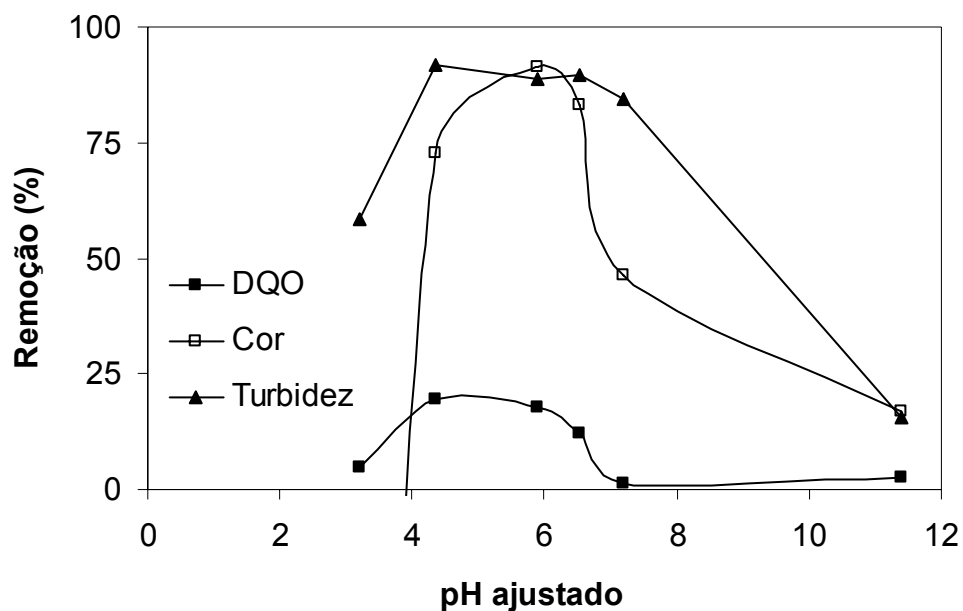
**Figura 5.1 – Remoção de DQO (a), cor (b) e turbidez (c) em função da dosagem dos coagulantes SF1(◇) e SF2(■) (pH de coagulação = 5,5).**

Acima de 90 mg/l de  $\text{Fe}^{3+}$ , a eficiência de remoção de cor e turbidez tornou-se constante e a remoção de DQO aumentou apenas 2,5% quando dobrou-se a dosagem de 90 para 180 mg/l. Portanto, a dosagem de 90 mg/l foi considerada a dosagem ótima do coagulante.

Como o coagulante SF2 tem menor custo comercial do que o coagulante SF1, aquele foi selecionado para a continuidade dos testes. Após a determinação da dosagem ótima de coagulante (90 mg/l), realizaram-se novos ensaios para a determinação do pH ótimo e os resultados são apresentados na Figura 5.2.

A etapa de coagulação e floculação removeu 92% de cor e 97% de turbidez usando sulfato férrico. Resultados análogos foram encontrados por Stephenson e Duff (1996), que utilizando sais de ferro e alumínio como coagulantes, conseguiram uma remoção de 90-98% de cor e turbidez do efluente de papel e celulose.

Observa-se que a faixa de pH ótimo de coagulação do sulfato férrico para a remoção de DQO, cor e turbidez encontra-se entre 4 e 6, e o pH ótimo determinado como sendo 5,9.



**Figura 5.2- Remoção de DQO, cor e turbidez em função do pH de coagulação ( $[\text{Fe}^{3+}] = 90 \text{ mg/L}$ ).**

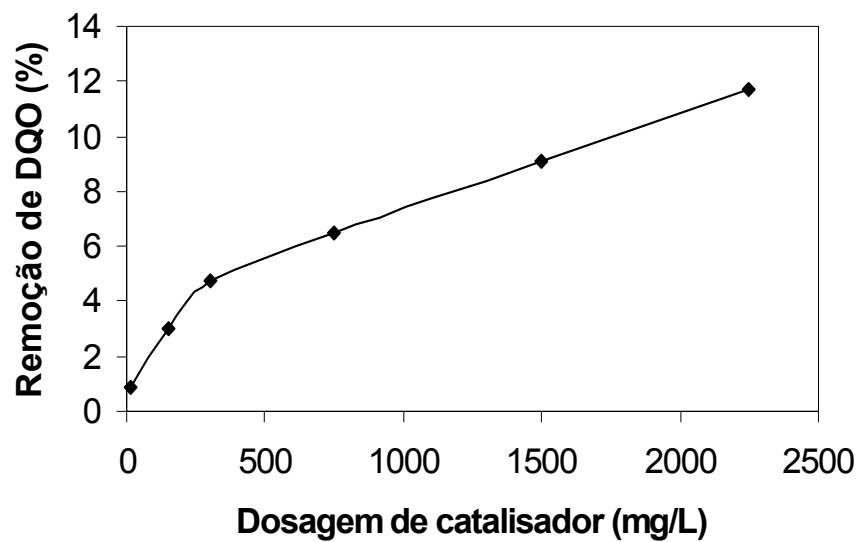
#### **5.1.3.2. Remoção de DQO e ferro solúvel por adsorção sobre o catalisador**

O efluente pré-tratado por coagulação e floculação foi submetido ao contato com o catalisador para avaliação da remoção de contaminantes por adsorção. Um dos pré-requisitos da fotocatalise heterogênea é a adsorção dos contaminantes orgânicos na superfície do catalisador (Fox e Dulay, 1993). A matéria orgânica adsorvida na superfície do catalisador atua como doadora de elétrons, injetando elétrons para a banda de condução do semicondutor sob irradiação UV.

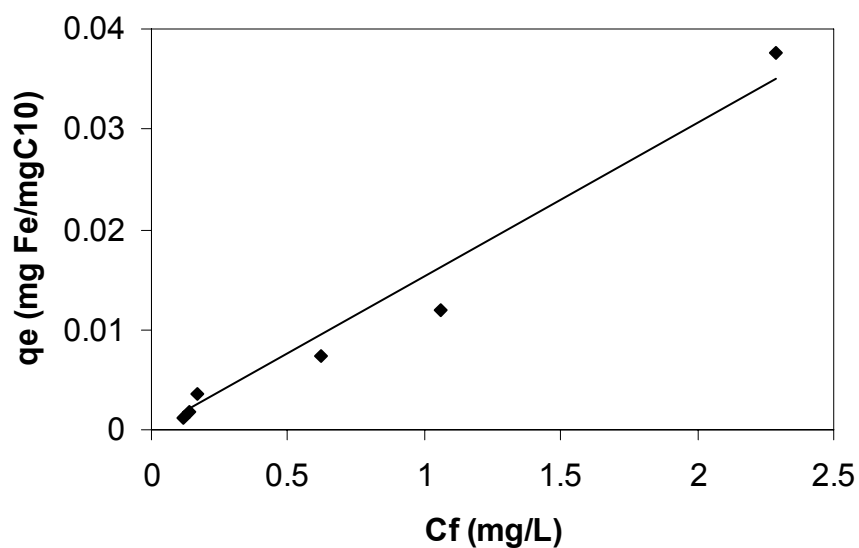
A Figura 5.3a mostra o resultado dos testes de adsorção do efluente pré-tratado, onde se observa que aumentando a dosagem de catalisador, a quantidade de contaminantes diminui, devido ao aumento da área superficial disponível para a retenção dos contaminantes.

Um dos principais problemas associados ao uso de catalisadores suportados a base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é a sua lixiviação para a fase líquida. Para avaliar se isso estaria ocorrendo, foram determinadas as concentrações de ferro na fase líquida após o teste de adsorção. Ao contrário do que é normalmente encontrado na literatura, observa-se que o catalisador removeu ferro solúvel do efluente, contribuindo para a sua remediação.

A isoterma de retenção de ferro solúvel é mostrada na Figura 5.3b, que mostra que o catalisador apresenta elevada capacidade adsortiva para ferro. Compósitos de óxidos de ferro suportados em areia (Hansen et al., 2001), polímeros (Katsoyiannis e Zoubolius, 2002) ou carvão ativado (Oliveira et al., 2002) têm sido reportados como excelentes adsorventes para íons metálicos em solução aquosa, uma vez que as espécies hidratadas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , especialmente goetita (Stipp et al., 2002), apresentam elevada capacidade adsortiva. O catalisador utilizado neste trabalho é um compósito de óxido de ferro suportado em carvão e a capacidade adsortiva observada é resultado da elevada afinidade de cátions pela superfície de óxidos de ferro hidratados (Hansen et al., 2001).



(a)



(b)

**Figura 5.3 – Remoção de DQO (a) e de íons ferro (b) por adsorção sobre C10.**

A Figura 5.3b mostra que a isoterma de adsorção de íons ferro sobre C10 é linear, e a constante de equilíbrio igual a 0,0153 L/g.

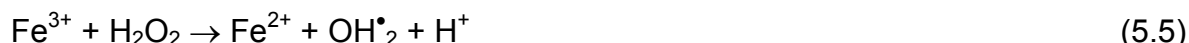
### 5.1.3.3. Degradação fotocatalítica de efluente pré-tratado

A Figura 5.4 mostra o resultado de remoção de DQO após 4h de reação dos diferentes tratamentos realizados, onde investigou-se as contribuições isoladas da degradação do efluente pela luz UV, pelo oxigênio dissolvido e pelo peróxido de hidrogênio

Observa-se pela Figura 5.4 que as reações UV e O<sub>2</sub>/UV removeram 10% e 17% de DQO do efluente pré-tratado e isto pode ser atribuído à fotólise direta (equação 5.2) (Legrini et al., 1993), à oxidação dos compostos orgânicos por O<sub>2</sub> e pela fotoredução do Fe<sup>3+</sup> (equação 5.3) (Pignatello, 1992), onde o ferro residual do efluente pré-tratado (2,88 mg/l) poderia reagir com luz UV produzindo radicais <sup>•</sup>OH, responsáveis pela oxidação da matéria orgânica.



Tem sido mostrado (Legrini et al., 1993) que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> irradiado com luz UV a  $\lambda \leq 370$  nm produz radicais <sup>•</sup>OH pela reação 5.4. Entretanto, na reação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, três processos podem estar envolvidos: fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (equação 5.4), fotoredução de Fe<sup>3+</sup> (equação 5.3) e reação Fenton (equações 5.5 e 5.6) (Waling, 1975)



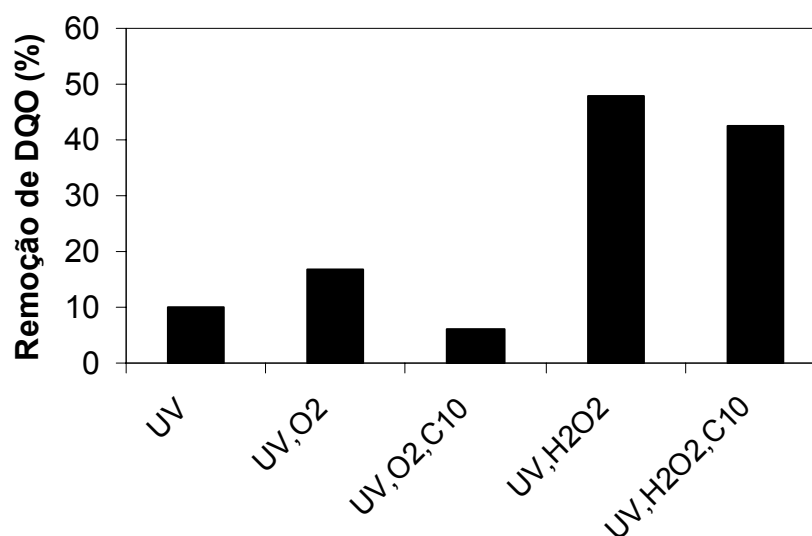
A formação de <sup>•</sup>OH a pH > 3 tem sido recentemente investigada (Gallard e De Laat, 1998), apontando a existência de complexos Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como responsáveis pelo ataque à molécula orgânica.

Como observado na reação UV/O<sub>2</sub>/C10, a remoção de DQO foi 6,0%. Um resultado semelhante foi encontrado no teste de adsorção, onde ocorreu uma remoção de 4,8% de DQO utilizando a mesma dosagem de catalisador (300 mg/l). Diante disso, pode-se concluir que a remoção de DQO foi devida a adsorção e nenhuma ou baixa atividade catalítica foi encontrada no sistema UV/O<sub>2</sub>/C10.



A adição de peróxido de hidrogênio é esperada aumentar significativamente a taxa e a eficiência de oxidação na fotocatalise heterogênea porque mais radicais hidroxil são gerados removendo os elétrons da superfície do catalisador (Tang e An, 1995).

Esperava-se que a remoção de DQO pela reação UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ /C10 (42,60%) fosse maior que a remoção de DQO pela reação UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (47,83%), o que não ocorreu. Este resultado pode ser consequência da diminuição da contribuição das reações 5.3, 5.5 e 5.6, uma vez que o catalisador remove ferro solúvel por adsorção ou devido ainda à baixa atividade catalítica do catalisador.

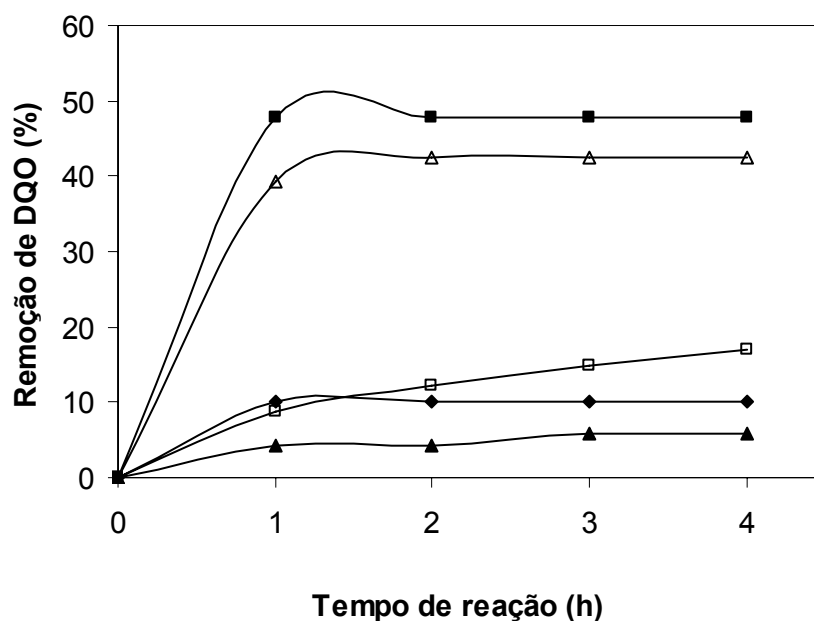


*Figura 5.4 – Remoção de DQO do efluente pré-tratado em função dos tratamentos realizados após 4 horas.*

#### **5.1.3.4. Cinética de degradação fotocatalítica**

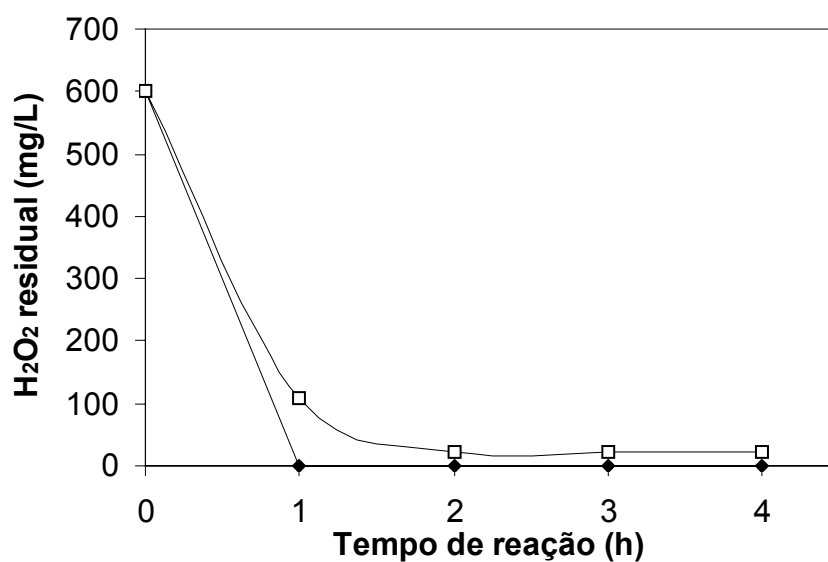
A Figura 5.5 mostra os resultados de remoção de DQO e a Figura 5.6 a concentração de peróxido residual com o tempo em função dos tratamentos realizados. A cinética de degradação fotocatalítica revelou que a reação é rápida e alcançou máxima remoção de DQO em 1 hora através do tratamento UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , porém a remoção de cor e turbidez neste tratamento foi pouco significativa comparada ao pré-tratamento do efluente.

Observa-se na Figura 5.6 que após uma hora de reação, peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido no tratamento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, através da fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gerando radicais <sup>•</sup>OH que foram responsáveis pela oxidação da matéria orgânica.



**Figura 5.5 – Cinética de remoção de DQO durante diferentes tratamentos.**

((◇)UV ; (□)UV,O<sub>2</sub> ; (▲)UV,O<sub>2</sub>,C10 ; (■)UV,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (△)UV,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,C10)



**Figura 5.6 – Cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio sob diferentes condições experimentais ((◇)UV,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (□)UV,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,C10).**

#### 5.1.4. Conclusões

O sulfato férrico mostrou ser eficiente na remoção de cor e turbidez para o efluente de papel e celulose, obtendo-se remoções de 92% e 97% respectivamente. No entanto, a remoção de DQO foi de apenas 20%. O óxido de ferro suportado em carvão utilizado como catalisador mostrou baixa ou nenhuma atividade fotocatalítica para os experimentos realizados, mas elevada capacidade de remoção de ferro em solução. A maior remoção de DQO obtida utilizando os processos combinados ocorreu com a combinação do tratamento coagulação/floculação seguido por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcançando 60 % de remoção total de DQO. Na etapa fotocatalítica a remoção de cor e turbidez foi pouco significativa comparada com o efluente pré-tratado para todos os experimentos realizados. A cinética de degradação fotocatalítica revelou que a reação é rápida e alcançou máxima remoção em 1 hora.

*Este trabalho foi apresentado e publicado, na forma de artigo completo, na XII Jornadas de Jovens Pesquisadores da AUGM, em Curitiba/PR em setembro de 2004.*

#### 5.1.5. Referências bibliográficas

- APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association,. Washington DC., 19<sup>th</sup> edition, 1995.
- Barros MJ, Nozaki J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. Quim. Nova, v. 25, n. 5, p. 736-740, 2002
- Bertazzoli R, Pelegrini R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. Quim. Nova, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
- Fox MA, Dulay MT. Heterogeneous photocatalysis. Chemical Reviews., v. 93, p. 341-357, 1993.
- Gallard H, de Laat J, Legube B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe<sup>II</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Mécanismes réactionnels et modélisation. New. J. Chem., 263-268, 1998.

Hach, 2000

Hansen HO, Kwan P, Benjamin MM, Li C-W, Korshin GV. Use of iron oxide-coated sand to remove strontium from simulated hanford tank wastes. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 24, p. 4905-4909, 2001.

Katsoyiannis IA, Zoubolius AI, Removal of arsenic frm contaminated water sources by sorption onto iron-oxide coated polymeric materials, *Water Research*, v. 36, p. 5141-5155, 2002.

Kolthoff I. M. *Chem. Weekbland*, 17:197, 1920.

Legrini et al. Photochemical proceses for water treatment. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 671-698, 1993.

Oliveira LCA, Rios RVRA, Fabris JD, Garg V, Sapag K, Lago, RM. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Carbon*, v. 40, p. 2177-2173, 2002.

Oturan M.A et al. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 507, n.1-2, p. 96-102, 2001.

Pignatello JJ. Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxido. *Environ. Sci. Tecnol.*, v. 26, p. 944-951, 1992.

Poulios I, Aetopoulou I. Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of  $\text{TiO}_2$  suspensions. *Environmental Technology*. v. 20., p. 479-487, 1999.

Sauer, T. (2002). Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação de Mestrado, UFSC, SC.

Stephenson RJ, Duff SJB. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent – I. Removal of Carbon, Colour and Turbidity. *Water. Res.*, v. 30, n. 4, p. 781-792, 1996.

Stipp SLS et al. Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chemical Geology*, v. 190, p. 321-337, 2002.

Tang WZ, An H. UV/ $\text{TiO}_2$  Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*1, v. 31, n. 9, p. 4157-4170, 1995.

Thompson G, Swain J, Kay M, Forster CF. The treatment of pulp and paper mill effluente: a review. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 275-286, 2001.

Walling C. Fenton's reagent revised. *Acc. Chem. Res.*, v. 8, p. 125-131, 1975.

## 5.2 Remediação de efluente papelero por processo Fenton modificado

**Resumo:** Neste trabalho avaliou-se o processo Fenton modificado, envolvendo oxidação e coagulação, para o tratamento do efluente de uma indústria de papel e celulose. Os principais parâmetros que governam o sistema complexo reativo (pH, concentrações de Fe(III) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foram estudados. Concentrações de Fe(III) entre 100 e 1000 mg/L, e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 0 e 2000 mg/L foram escolhidas. O principal mecanismo para a remoção de cor foi a coagulação a pH ótimo (5,0). A eficiência de remoção máxima para DQO, cor e compostos aromáticos foram 75%, 98% e 95%, respectivamente, sob condições ótimas de operação ([Fe(III)]=400 mg/L; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1000 mg/L; pH=2,5; seguido por coagulação a pH 5,0). A biodegradabilidade do efluente durante o tratamento aumentou de 0,4 para 0,7 sob condições ótimas e nenhum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual foi detectado. Entretanto, compostos parcialmente ou não-oxidados presentes no efluente tratado apresentaram toxicidade aguda maior para *Artemia salina* do que o efluente não-tratado.

**Palavras-Chaves:** Efluente de papel e celulose, reação Fenton, processos avançados de oxidação, descolorização, toxicidade, peróxido de hidrogênio.

### 5.2.1 Introdução

A indústria papelera tem uma grande importância para a economia mundial, porém apresenta um elevado potencial de contaminação ambiental, não somente pela presença de compostos refratários, mas também pelo elevado volume de efluente gerado (80 m<sup>3</sup> de água/tonelada de polpa gerada), o que implica em um grande volume de efluente a ser tratado antes de seu lançamento nos corpos aquáticos receptores (Almeida et al., 2004).

Mais de 250 substâncias químicas têm sido identificadas nos efluentes que são produzidos nos diferentes estágios de fabricação do papel (Ali e Sreekrishnan, 2001). Enquanto alguns desses poluentes ocorrem naturalmente nos extrativos de madeira (taninos, resinas ácidas, ligninas), outros são compostos xenobióticos formados durante o próprio processo (ligninas clorinadas, resinas ácidas e fenóis, dioxinas e furanos).

Os métodos biológicos são os mais utilizados no tratamento do efluente da indústria de papel e celulose. Entretanto, estes métodos apresentam alguns inconvenientes, tais como, necessidade de uma grande área territorial para os processos aeróbios, dificuldade no controle da população de microorganismos, que requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes. Também a presença de compostos tóxicos ou recalcitrantes é prejudicial à degradação biológica (Freire, 2002).

Atualmente, os processos de oxidação avançada (POAs) são usados para a degradação de poluentes devido ao alto poder oxidativo dos radicais  $\bullet\text{OH}$  (Hirvonen et al., 1996). Um desses processos é o reagente Fenton, que a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), em condições ácidas, gera radicais hidroxil. Íons  $\text{Fe}^{3+}$  também podem ser usados para decompor o peróxido e produzir radicais oxidativos no processo Fenton modificado. Para a maioria das aplicações, não importa se íons  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  são usados para catalisar a reação, embora Pera-Titus et al. (2004) tenha sugerido que se para baixas dosagens de reagente Fenton, íons ferrosos podem ser preferíveis.

Para o reagente Fenton, é geralmente considerado que a reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em condições ácidas ( $\text{pH} \leq 3$ ) produz radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) e  $\text{Fe}^{3+}$ . Outros intermediários tais como o íon ( $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ ) também pode ser formado e contribuir para a oxidação de compostos orgânicos. Uma vez formado,  $\text{Fe}^{3+}$  também pode catalisar a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A matéria orgânica presente nos efluentes da indústria de papel e celulose é geralmente biodegradável (Thompson et al., 2001). Entretanto, os valores iniciais de DQO e  $\text{DBO}_5$  são altos e os reatores biológicos convencionais não podem ser empregados (Amat et al., 2005). Tem sido reportado que a combinação de dois estágios biológicos, um anaeróbio e um aeróbio, resulta em uma não-degradação de compostos orgânicos não-biodegradáveis na água processada (Habets e Knelissen, 1997). Assim, o reagente Fenton pode ser usado em combinação com processos biológicos para reduzir a toxicidade e aumentar a biodegradabilidade e a remoção de odor e cor.

Em vista dos numerosos estudos do sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , a química e a cinética de oxidação de compostos orgânicos através do sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  não tem sido bem elucidada (Gallard e De Laat., 2000).

Neste trabalho realizou-se um estudo da oxidação e coagulação de compostos orgânicos presentes em um efluente típico de papel e celulose, através do processo Fenton modificado. Os principais parâmetros experimentais, tais como pH, concentração de reagentes e tempo, foram otimizados para alcançar alta redução de DQO, cor e toxicidade.

### 5.2.2 Experimental

O efluente utilizado neste trabalho foi fornecido por uma indústria de papel e celulose do estado de Santa Catarina, obtido do tanque de equalização da indústria e usado sem qualquer pré-tratamento. O efluente foi mantido a  $5^\circ\text{C}$  para conservar suas características (Tabela 5.4). O peróxido de hidrogênio (50% m/v) foi fornecido pela empresa Degussa, e os demais reagentes utilizados eram de pureza analítica.

***Tabela 5.4- Caracterização do Efluente Papeleiro.***

pH	10.0
Sólidos Totais (mg/L)	1396
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	1132
Sólidos Suspensos (mg/L)	264
DQO (mg/L)	964
DQO <sub>SOLÚVEL</sub> (mg/L)	950
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	400
Cor (PtCo) (mg/L)	4236

O sistema reacional do processo Fenton era constituído de 6 reatores estáticos com capacidade para 400mL, em um aparelho Jar Test. Desta maneira foi possível avaliar os ensaios simultaneamente. Foram adicionados 300 mL de efluente em cada jarro, seguido da quantidade desejada de íons ferro, procedeu-se então, ao ajuste de pH desejado e em seguida adicionou-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  em

quantidade adequada à concentração desejada. Nesta etapa de oxidação química, as amostras foram fortemente agitadas durante 1 hora a 90 rpm e logo em seguida realizou-se a etapa de coagulação química onde o pH foi ajustado na faixa desejada e as amostras foram agitadas durante 20 minutos a 30 rpm.

As análises de caracterização do efluente bruto foram realizadas de acordo com as metodologias padrões (APHA, 1995) e a caracterização é mostrada na Tabela 5.4. As análises de  $H_2O_2$  residual foram realizadas através do método iodométrico (Kolthoff, 1920) e a determinação da concentração de ferro total no efluente tratado foi realizada através do método colorimétrico o-fenantrolina (APHA, 1995). O conteúdo de compostos aromáticos foi medido de acordo com o método proposto por Ravikumar e Gurol (1994) e Akmeahmet *et al.* (2003).

A toxicidade do efluente tratado e não tratado foi avaliada usando um bioensaio com *Artemia salina*. Os cistos de *A. salina* foram incubados em solução salina artificial, iluminados por uma lâmpada de tungstênio e aerados a 20°C. Após 24 horas, os cistos que eclodiram foram transferidos para uma solução salina e incubados por mais 24 horas com luz artificial e aeração. Em seguida, diferentes diluições do efluente em solução salina foram colocadas em uma placa multipoços de poliestireno, e entre 7 a 10 náuplios de *A. salina* foram colocados em cada poço. A incubação foi realizada por 24 horas à 20°C, e ao final deste período a mortalidade foi avaliada. A avaliação da toxicidade foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Reed e Muench (1993).

## **5.2.3 Resultados e Discussão**

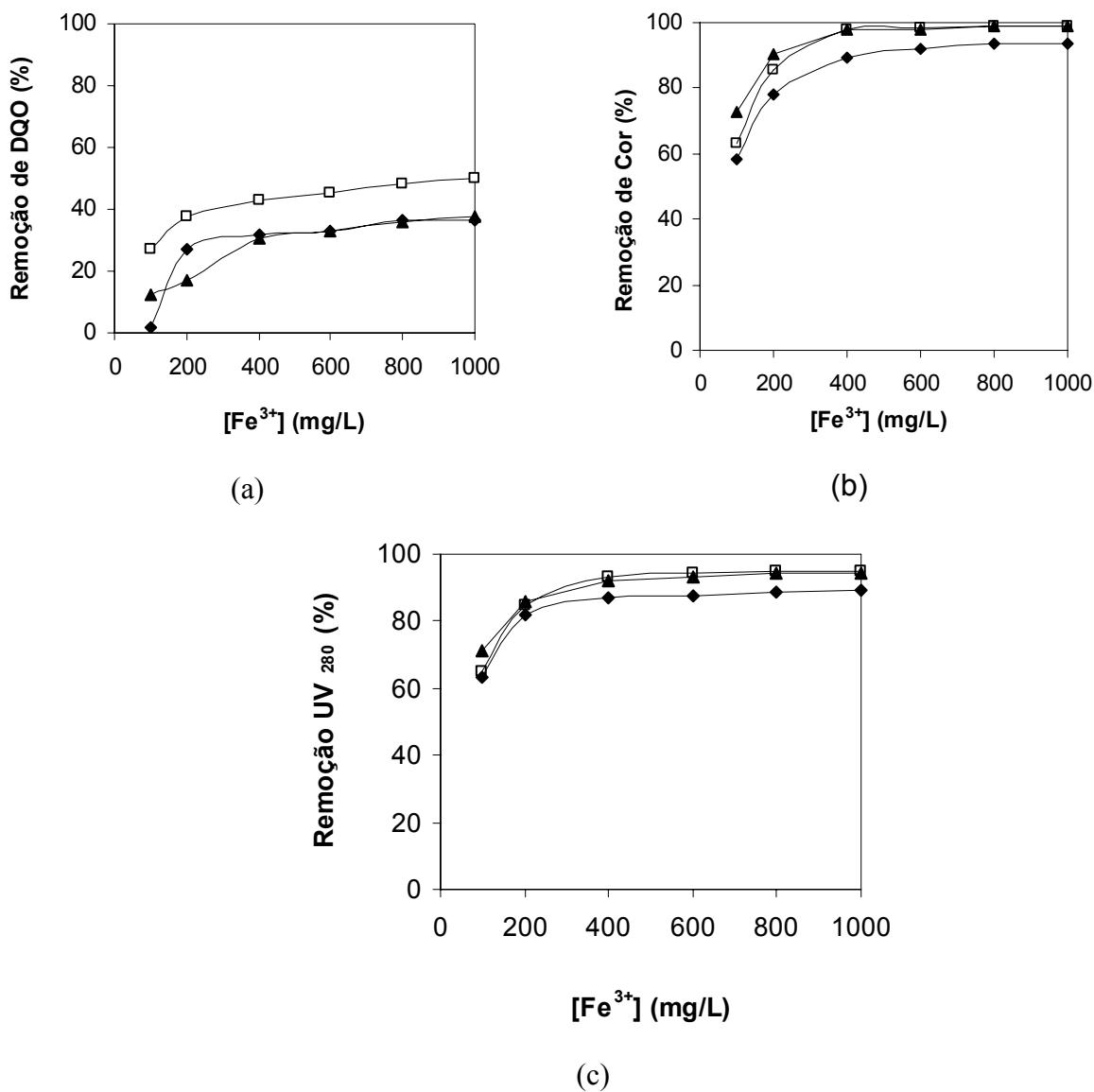
### **5.2.3.1 Fatores que afetam a eficiência do processo Fenton Modificado**

#### **5.2.3.1.1 Efeito da concentração de $Fe^{3+}$**

Tem sido demonstrado que na ausência de  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  nenhum radical ou outra espécie ativa intermediária é formada quando apenas peróxido de hidrogênio é adicionado a uma água residuária. Existe, no entanto, uma faixa ótima de catalisador de ferro, que é característico do reagente Fenton, embora essa faixa ótima varie para diferentes águas contaminadas. Uma faixa típica é  $[Fe^{2+}]:[H_2O_2] = 5 - 25$  (Pera-Titus *et al.*, 2004).



A Figura 5.7 mostra o efeito da dosagem de ferro na remoção de DQO, cor e compostos aromáticos, usando diferentes concentrações iniciais de  $H_2O_2$ .

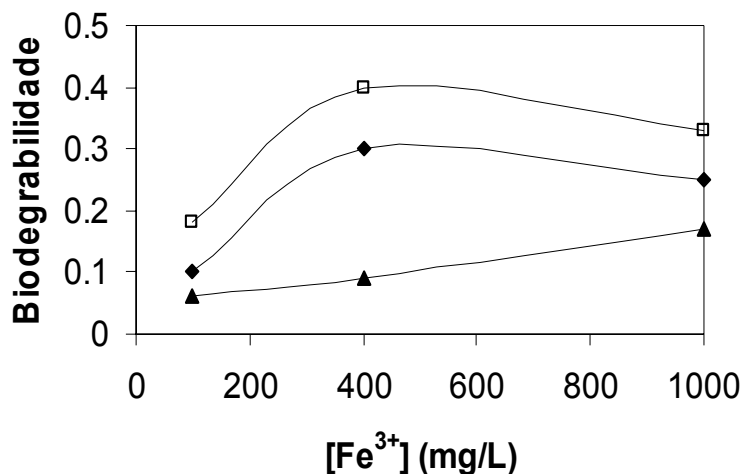


**Figura 5.7 – Efeito da dosagem de  $Fe^{3+}$  na eficiência do processo Fenton modificado usando diferentes concentrações iniciais de  $H_2O_2$ : (a) remoção de DQO; (b) remoção de Cor; (c) remoção de compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) ( $[H_2O_2]$ = (♦)100, (□)500, (▲)1000 mg/L; Tempo de reação=1 h; pH de reação=3,0; pH de coagulação=6,0).**

Os resultados revelam que a eficiência do processo Fenton modificado depende da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  como também ocorre no processo clássico Fenton usando  $\text{Fe}^{2+}$ . De fato, Kang et al. (2002) tem demonstrado que a remoção de DQO é aproximadamente a mesma usando  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  na degradação de um efluente têxtil pelo processo Fenton.

A máxima remoção de DQO obtida neste estudo foi na faixa de 30-50%, dependendo da dosagem de peróxido de hidrogênio, enquanto aproximadamente 100% de cor e compostos aromáticos foram removidos. Isto indica que a remoção de cor pelo processo Fenton modificado requer relativamente baixas dosagens de peróxido de hidrogênio e ferro, enquanto que, uma dosagem muito maior de ambos é requerida para obter a mesma remoção de DQO.

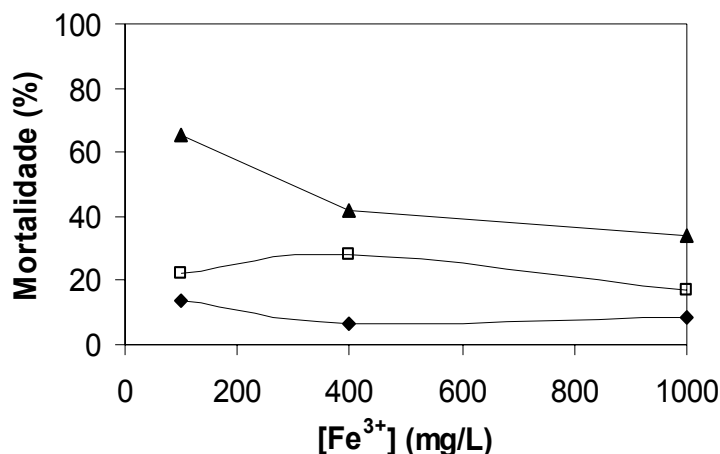
A Figura 5.8 mostra a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  após o tratamento usando diferentes dosagens de  $\text{Fe}^{3+}$  e peróxido de hidrogênio no processo Fenton modificado. Antes do tratamento, a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  era 0,4 (Tabela 5.4) e mesmo quando a alta remoção de cor foi medida usando uma dosagem de  $\text{Fe}^{3+}$  acima de 400 mg/L, a razão permaneceu aproximadamente 0,4, indicando que os compostos biodegradáveis e não-biodegradáveis são parcialmente oxidáveis. Tem sido demonstrado (Dantas, 2005) que o processo Fenton modificado aumenta a biodegradabilidade e que os compostos não-biodegradáveis são oxidados. Entretanto, os resultados apresentados na Figura 5.8 mostram que a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  diminuiu do valor inicial (0,4) para valores na faixa 0,1-0,4 dependendo da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  usada no tratamento. Em todos os experimentos, o peróxido residual foi medido e estava abaixo do limite detectável pelo método iodométrico (10 mg/L) (EPA, 2004).



**Figura 5.8 – Razão DBO<sub>5</sub>/DQO medida após o tratamento usando diferentes dosagens de ferro e peróxido de hidrogênio ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= (♦)100, (□)500, (▲)1000 mg/L; pH de oxidação = 3,0; pH de coagulação = 6,0; Tempo de reação=1h).**

A Figura 5.9 mostra a toxicidade para *Artemia salina* usando diferentes dosagens de Fe<sup>3+</sup> e peróxido de hidrogênio no processo Fenton modificado. O efluente não-tratado não apresentou toxicidade aguda para *A. salina* (mortalidade 0%), mas usando diferentes dosagens de ferro e peróxido de hidrogênio, o efluente tratado apresentou toxicidade aguda.

Twiner et al. (2001) reportou que a LC<sub>50</sub> para *Artemia salina* na presença de peróxido de hidrogênio é 884 mg/L, mas a toxicidade era maior na presença de íons ferro. A concentração de ferro após a coagulação em todos os tratamentos era menor do que 1,5 mg/L. Embora o peróxido de hidrogênio residual medido após a oxidação-coagulação era menor do que 10 mg/L (limite de detecção através do método iodométrico), este aumento na toxicidade pode ser parcialmente devido ao peróxido de hidrogênio não mensurado ou a formação de compostos parcialmente oxidados mais tóxicos durante os tratamentos.

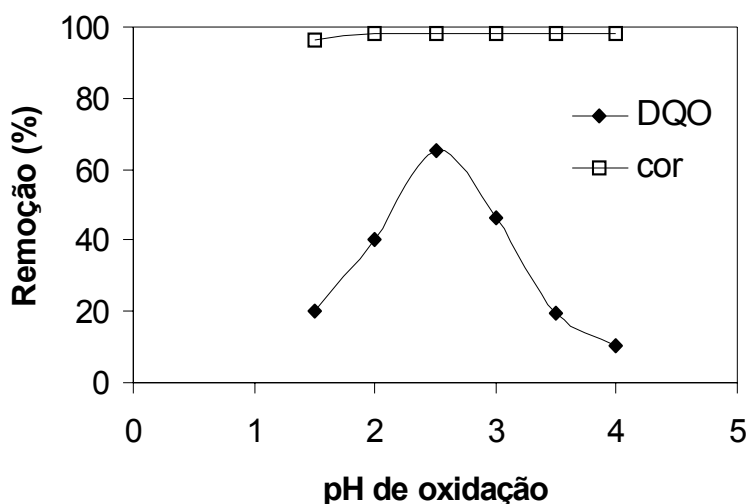


*Figura 5.9 – Toxicidade aguda do efluente tratado sob diferentes condições ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = (◆)100, (□)500, (▲)1000 mg/L; pH de reação = 3,0; pH de coagulação = 6,0; Tempo de reação = 1h).*

#### 5.2.3.1.2. Efeito do pH durante a etapa de oxidação e coagulação

Tem sido observado que o pH do sistema reacional afeta significativamente a degradação de poluentes e condições ácidas são necessárias para produzir a máxima quantidade de radicais hidroxil pela decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos (Lin e Lo, 1997; Tang e Huang, 1996). Geralmente, o pH ótimo da solução é aproximadamente 2,5-3 (Kang e Hwang, 2000; Hsueh et al., 2005). A um pH de reação maior que 5, tem sido observado que a eficiência de remoção de DQO por oxidação diminui, não apenas devido à decomposição de peróxido de hidrogênio (Kang e Hwang, 2000; Hsueh et al., 2005), mas também devido à desativação do catalisador ferroso com a formação de complexos de hidróxido férrico (Kang e Hwang, 2000). Entretanto, o efeito do pH na remoção de DQO através do processo Fenton modificado não tem sido discutido apropriadamente.

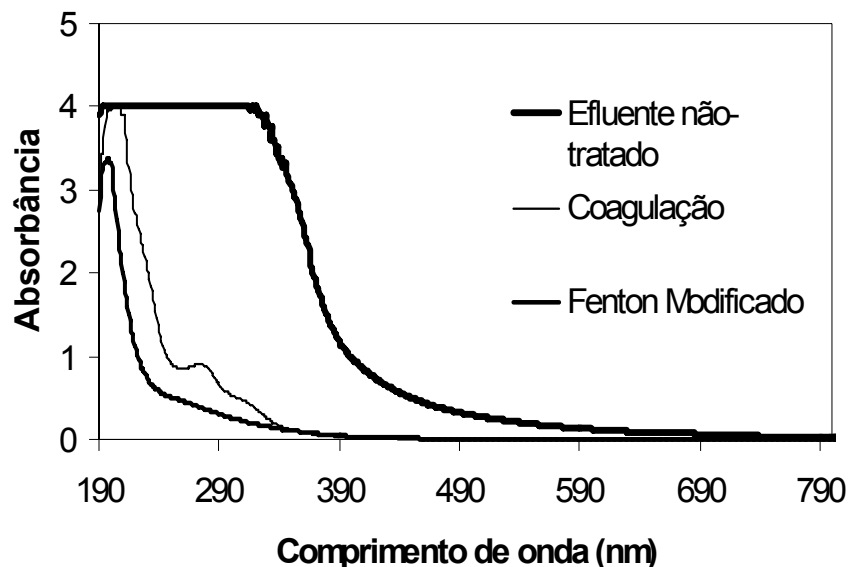
A Figura 5.10 mostra a remoção de DQO e cor em função do pH inicial. Claramente, a remoção de DQO é significativamente influenciada pelo pH e o pH ótimo foi 2,5, como também reportado por Hsueh et al. (2005). Conforme o pH diminui, o efeito de sequestro de radicais  $\cdot\text{OH}$  por  $\text{H}^+$  torna-se mais forte (Tang e Huang, 1996) e a um pH maior do que 3,0, a hidrólise de  $\text{Fe}^{3+}$  na solução reduz a velocidade de produção de radicais  $\cdot\text{OH}$  (Hsueh, 2005).



**Figura 5.10 – Remoção de DQO e cor em função do pH de oxidação.**

*( $[\text{Fe}^{3+}] = 400 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg/L}$ ; Tempo de reação = 1 h; pH de coagulação = 6,0)*

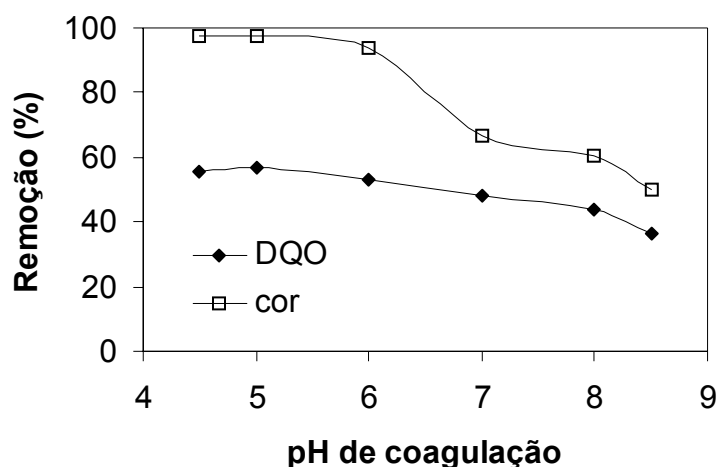
Por outro lado, a remoção de cor foi aproximadamente a mesma sobre diferentes condições de pH, possivelmente afetada pela coagulação férrica, uma vez que testes mostraram que a cor é quase completamente removida apenas por coagulação férrica. A Figura 5.11 mostra o espectro UV/vis para o efluente antes e depois do tratamento por coagulação e processo Fenton modificado. Uma diminuição na absorbância pode ser observada na faixa visível de comprimento de onda, porém os compostos aromáticos são removidos apenas parcialmente.



**Figura 5.11– Espectro UV/vis do efluente não-tratado e após o tratamento por coagulação e processo Fenton modificado (Coagulação:  $[Fe^{3+}] = 400 \text{ mg/L}$  e  $pH = 5,0$ ; Fenton Modificado:  $[Fe^{3+}] = 400 \text{ mg/L}$ ;  $[H_2O_2] = 1000 \text{ mg/L}$ ; Tempo de reação= 1h;  $pH$  de reação= 2,5;  $pH$  de coagulação= 5,0)**

A coagulação após o passo de oxidação favorece a remoção de DQO (Kang et al., 2002), mas é importante evitar a subsequente conversão de íons férricos a  $Fe^{2+}$  no sistema reacional. As condições ótimas, tais como  $pH$ , durante o passo de coagulação em termos de remoção de DQO precisa ser investigada. O efeito do  $pH$  durante o passo de coagulação na eficiência de remoção de DQO e cor foi avaliado na faixa de 4,5 a 8,5, como mostrado na Figura 5.12. Como os parâmetros de operação foram os mesmos em todos os testes, pode-se analisar a degradação ocorrida na faixa de  $pH$  utilizada na etapa de coagulação/floculação.

A Figura 5.12 mostra que a eficiência de remoção para cor é melhor do que para DQO usando diferentes valores de  $pH$  de coagulação, mas na medida que o  $pH$  aumenta, a diferença entre a eficiência de remoção de cor e remoção de DQO diminui, indicando que a cor é removida principalmente por coagulação/floculação e o  $pH$  ótimo para remoção de DQO e cor está na faixa 5,0-6,0.



**Figura 5.12 – Efeito do pH de coagulação na remoção de DQO e cor**  
*([Fe<sup>3+</sup>] = 400 mg/L; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 500 mg/L; pH de reação = 2,5; Tempo de reação = 1h)*

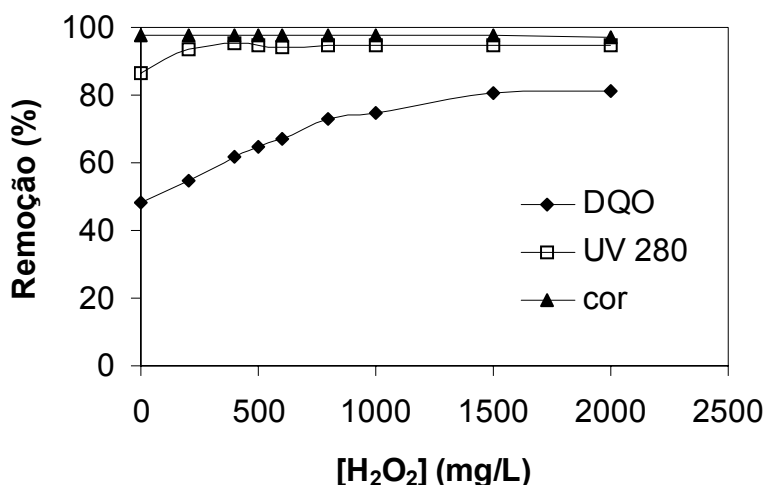
#### 5.2.3.1.3 Efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio

Geralmente, a velocidade de degradação para compostos orgânicos aumenta conforme aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio até que a concentração crítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é alcançada (Hsueh et al., 2005; Lin e Peng, 1995). Acima desta concentração crítica, a velocidade de degradação para compostos orgânicos diminui como resultado do chamado efeito sequestrante, de acordo com a Equação 5.7 (Ito et al., 1998; Hsueh et al., 2005).



Através da Figura 5.13, observa-se que o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio conduz a maiores remoções de DQO e compostos aromáticos. Além disso, não foi observado o efeito negativo de altas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação, como relatado por Gogate e Pandit (2004). Contudo, a remoção de DQO obtida com 1000 e 2000 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é aproximadamente a mesma, indicando que a pequena melhoria em termos de degradação não compensaria o aumento dos custos do processo pelo aumento da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada.

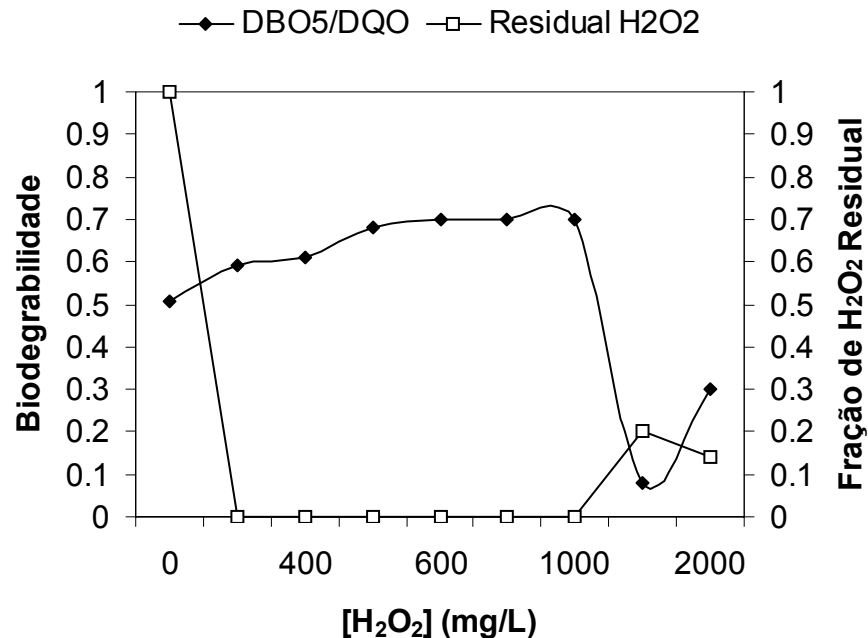
Como previamente discutido (Figura 5.10), uma alta remoção de cor foi medida, uma vez que a coagulação férrica é o principal processo para remoção de cor. Entretanto, apenas 50% de remoção de DQO pode ser obtida pela coagulação férrica.



**Figura 5.13—Efeito da dosagem de  $H_2O_2$  na remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) ( $[Fe^{3+}] = 400 \text{ mg/L}$ ;  $pH$  de reação= 2,5; Tempo de reação= 1h;  $pH$  de coagulação= 5,0)**

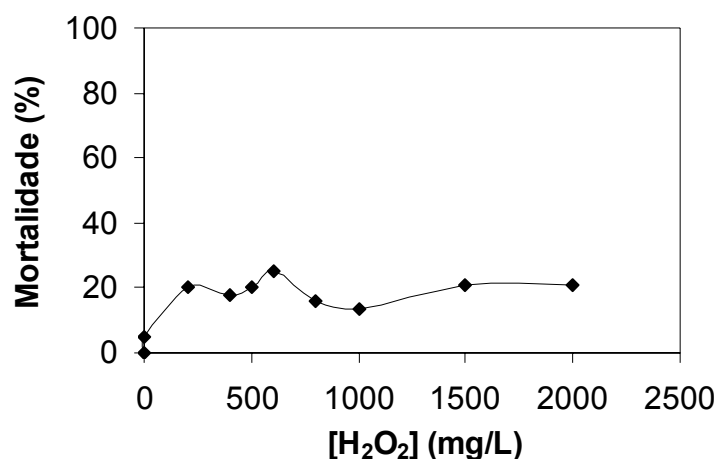
A relação  $DBO_5/DQO$  aumentou de 0,4 para 0,7 conforme aumentou-se a dosagem de  $H_2O_2$  (Figura 5.14) e nenhum residual de peróxido de hidrogênio foi medido, indicando uma melhoria na biodegradabilidade de compostos remanescentes parcialmente ou não-oxidados (Harmsen e Voortman, 1996; Preis et. al. 1995). Entretanto, usando uma concentração de peróxido de hidrogênio muito maior do que 1000 mg/L, uma certa quantidade residual de peróxido de hidrogênio foi encontrada, e um efeito prejudicial na biodegradabilidade observado.





**Figura 5.14 – Efeito da dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na relação BOD<sub>5</sub>/DQO ([Fe<sup>3+</sup>] = 400 mg/L; pH de reação= 2,5; Tempo de reação= 1 h; pH de coagulação= 5,0)**

O efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio na toxicidade de efluente tratado é mostrado na Figura 5.15. A mortalidade de *A. salina* foi praticamente independente da dosagem de peróxido de hidrogênio usada, mas foi maior para o efluente tratado do que para o efluente não-tratado, indicando a formação de compostos parcialmente oxidados que apresentam toxicidade aguda neste bioensaio. O aumento da toxicidade de efluentes após o tratamento por POAs também foi observado por Balcioglu e Arslan (1998) devido a formação de compostos parcialmente oxidados.



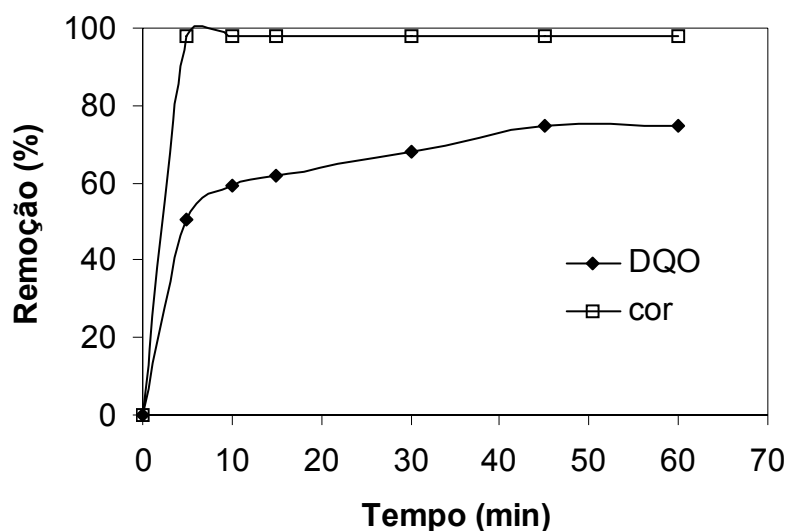
*Figura 5.15 – Toxicidade de efluente tratado usando diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando um bioensaio com Artemia salina ([Fe<sup>3+</sup>] = 400 mg/L; pH de reação= 2,5; Tempo de reação= 1h; pH de coagulação= 5,0).*

#### 5.2.3.2 Cinética de remoção de cor e DQO por processo Fenton modificado

A cinética de remoção de cor e DQO foi investigada sobre condições ótimas determinadas previamente (Figura 5.16), e mostrou que a cor é completamente removida em um tempo de reação de menos de 5 minutos em pH 2,5 seguida por coagulação em pH 5,0, uma vez que o principal mecanismo para remoção de cor é a coagulação/floculação.

A cinética de remoção de DQO mostrou um comportamento típico de um processo em duas etapas. A primeira etapa rápida ocorre nos primeiros 5 minutos seguido por uma segunda etapa lenta alcançando 75% de remoção de DQO após 45 minutos. A análise de peróxido de hidrogênio após diferentes tempos de reações revelou (dados não mostrados) que ele é rapidamente consumido nos primeiros 5 minutos, o que pode explicar a primeira etapa rápida através da reação 5.8.



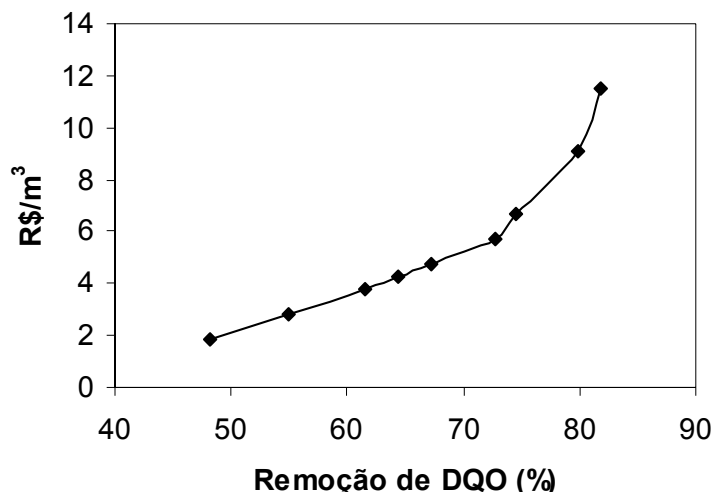


**Figura 5.16 – Cinética de remoção de cor e DQO por processo Fenton modificado**  
 ( $[Fe^{3+}] = 400 \text{ mg/L}$ ;  $[H_2O_2] = 1000 \text{ mg/L}$ ;  $pH \text{ de reação} = 2,5$ ;  $pH \text{ de coagulação} = 5,0$ ).

### 5.2.3.3. Considerações de Custos

A avaliação dos custos de tratamentos é hoje um dos aspectos mais importantes no tratamento de efluentes industriais. O custo total é representado pela soma do capital e custos de operação e manutenção. Para um sistema em escala industrial, estes custos dependem fortemente da natureza e da concentração de poluentes, da vazão do efluente e da configuração do reator (Esplugas et al., 2002).

Neste estudo os custos relacionados aos reagentes químicos necessários ao processo Fenton modificado (sulfato férrico, peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico) sobre condições ótimas descritas previamente foram avaliados (Figura 5.17). Os custos foram calculados para escala industrial e os produtos químicos envolvidos foram sulfato férrico (Kemwater, 2004), peróxido de hidrogênio (Degussa, 2004), hidróxido de sódio e ácido sulfúrico (Projesam, 2004). O peróxido de hidrogênio é o reagente que tem maior participação no custo e quando a remoção de DQO passa de 72% para 82% praticamente dobra-se o custo por  $m^3$  de efluente tratado.



*Figura 5.17 – Custo estimado de reagentes químicos necessários para alcançar remoções diferentes de DQO no tratamento de efluente papaleiro pelo processo Fenton modificado.*

#### **5.2.4. Conclusões**

O processo Fenton modificado é eficiente no tratamento do efluente papaleiro. A eficiência de remoção de DQO foi altamente afetada pelo pH de reação. A reação mais efetiva foi observada a pH 2.5 e a faixa de pH ótimo de coagulação para maximizar a eficiência de remoção de cor e DQO foi entre 4.5 e 6.0. A cor é principalmente removida por coagulação/floculação e o peróxido de hidrogênio é negligenciável após o tratamento. Os resultados mostraram que a coagulação férrica obteve 98% de remoção de cor e aproximadamente 50% de remoção de DQO. Considerando apenas os aspectos econômicos, a coagulação seria um processo mais conveniente do que o processo Fenton modificado. Entretanto, a mineralização de compostos orgânicos seria uma vantagem do processo Fenton modificado. O peróxido de hidrogênio requerido para alcançar uma alta remoção de DQO é a consideração mais importante na estimativa dos custos de operação. Dosagens consideráveis de peróxido de hidrogênio são requeridas para alcançar uma remoção satisfatória de DQO.

*Este trabalho foi aceito para apresentação e publicação no 2º Congresso de Engenharia Química do Mercosul (ENPROMER), a ser realizado em Costa Verde/RJ em Agosto de 2005.*

### 5.2.5 Referencia bibliográficas

- Akmehmet, BI; Otker, M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemosphere* 50, 85-95.
- Ali, M., Sreekrishnan, T.R. (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research*, 175-196.
- Almeida, E., Assalin, M.R., Rosa, M.A., Duran, N. (2004). Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quim. Nova*, 27, 818-824.
- Amat, A.M., Arques, A., López, F., Miranda, M.A. (2005) Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar Energy*, In Press, Available <http://www.sciencedirect.com> (May 12, 2005).
- APHA, AWWA, WPCF. (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC., 19th edition.
- Balcioglu, I., Arslan, I. (1998). Application of photocatalytic oxidation treatment to pretreated and raw effluents from the Kraft bleaching process and textile industry. *Environmental Pollution*, 103, 262-268.
- EPA, 2004, [http://www.epa.gov/safewater/mdbp/pdf/alter/chapt\\_7.pdf](http://www.epa.gov/safewater/mdbp/pdf/alter/chapt_7.pdf)
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, 36, 1034-1042.
- Freire, R.S. (2002). Efluente da Indústria Papeleira: Processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos. Tese de Doutorado. Unicamp, SP.
- Gallard, H., De Laat, J. (2000). Kinetic modeling of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, 34, 3107-3116.
- Gogate, P.R.; Pandit, A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551.
- Habets, L.H.A., Knelissen, H.J. (1997) In line biological water regeneration in discharge zero recycle paper mill, *Water Science and Technology*, 35, 41-48.
- Harmsen, G., Voortman, B. (1996). Pretreatment of wastewater from tank-cleaning industry by chemical oxidation, *Proceedings of the International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, Goslar, Germany.

- Hirvonen, A., Tuhkanen, T., Kalliokoski, P. (1996). Formation of chlorinated acetic acids during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidation of ground water contaminated with chlorinated ethylenes. *Water Science and Technology*, 32, 1091-1102.
- Hsueh, C.L., Huang, Y.H., Wang, C.C., Chen, C.Y. (2005), Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chem.*, 58, 1409-1414.
- Ito, K., Jian, W., Nishijima, W., Baes, A.U., Shoto, E., Okada, M. (1998). Comparison of ozonation and AOPS combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents. *Water Science and Technology*, 33, 179-183.
- Kang, Y.W. and Hwang, K.Y. (2000) Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, 34, 2786-2790.
- Kang, S.F., Liao C-H., Chen, M-C. (2002), Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, 46, 923-928.
- Kolthoff I. M. *Chem. Weekblad*, 17:197, 1920.
- Lin, S.H., Lo, C.C., (1997). Fenton process for treatment desizing wastewater. *Water Research*, 31, 2050-2056.
- Lin, S.H., Peng, C.F. (1995). Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *J. Environ. Sci. Health A* 30, 89.
- Pera-Titus, M, García-Molina, V, Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., (2004) Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
- Preis, S., Kamenev, S., Kallas, J., Munter, R. (1995). Advanced oxidation processes against phenolic compounds in wastewater treatment. *Ozone Sci. & Eng.*, v. 17, p. 399-418.
- Ravikumar J.X. and. Gurol M.D, (1994) Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environ. Sci. Technol.* 28, 394-400.
- Reed, L.J., Muench, S. (1993) *Am. J. Hyg.* 27, 493-501 apud Colegate S.M. and Molyneaux R. J., *Bioactive Natural Products*, CRC Press Inc., USA.
- Tang, W.Z., Huang, C.P., (1996). 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.*, 17, 1371.
- Thompson G., Swain J., Kay M., Forster, C.F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, *Bioresource Technology*, 77, 275-286
- Twiner MJ, Dixon SJ, Trick CG. (2001), Toxic effects of *Heterosigma akashiwo* do not appear to be mediated by hydrogen peroxide, *Limnology and Oceanography*, 46 1400-1405.

### **5.3 Tratamento de efluente papreiro através de coagulação/floculação e processo Fenton Modificado em escala piloto.**

#### **Resumo**

Neste trabalho avaliou-se a aplicação em escala piloto do processo de coagulação/floculação e do processo Fenton modificado para o tratamento do efluente da indústria de papel e celulose. Primeiramente avaliou-se a estabilidade operacional da planta piloto tratando o efluente da indústria de papel e celulose (coletado dia 21/02/05) continuamente pelo processo Fenton modificado. Devido às oscilações apresentadas na vazão do efluente, foram realizadas modificações na planta piloto de modo a permitir um melhor funcionamento da mesma.

Antes de realizar os próximos testes em escala piloto, foram realizados testes em escala de laboratório com o efluente coletado no dia 16/03/05 com o objetivo de avaliar a concentração ótima de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , para os tratamentos em escala piloto. A concentração ótima de  $\text{Fe}^{3+}$  obtida para a coagulação foi de 180 mg/L e a concentração ótima de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o processo Fenton modificado foi de 400 mg/L e 1000 mg/L respectivamente.

A eficiência de remoção dos parâmetros em escala piloto pelo processo Fenton modificado foi maior do que pelo processo de coagulação. No estado estacionário, após 2h, a eficiência de remoção de DQO, cor e compostos aromáticos pelo processo de coagulação foi 38%, 80% e 59% respectivamente, enquanto que a eficiência de remoção desses parâmetros pelo processo Fenton modificado foi 53%, 95% e 81%.

Após o tratamento por coagulação e Fenton modificado, a biodegradabilidade do efluente aumentou de 0,4 para 0,64 e 0,77 respectivamente e nenhum peróxido de hidrogênio residual foi detectado. A eficiência de remoção de COT por esses dois tratamentos foi de 27% e 90%.

Uma análise Físico-Química e Olfatométrica de odores do efluente bruto e tratado em escala piloto foi realizada e revelou uma redução de 80% de COVs (compostos orgânicos voláteis) particionados para o ar e o teor de odor foi reduzido em 96% após o tratamento por Fenton modificado.

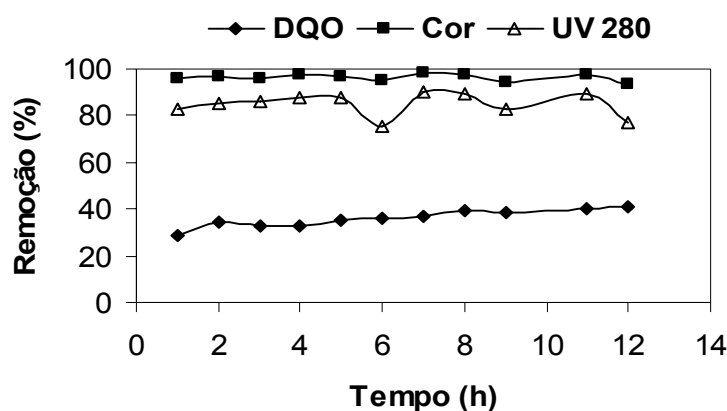
### 5.3.1 Avaliação da estabilidade operacional na planta piloto

Foram realizados testes para avaliação da estabilidade operacional da planta piloto, tratando o efluente da indústria de papel e celulose continuamente pelo processo Fenton modificado utilizando os parâmetros ótimos obtidos no capítulo 5.2 ( $\text{Fe(III)}=400 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=1000 \text{ mg/L}$ ; pH oxidação=2,5 e pH coagulação=5,0). O teste foi realizado no dia 26/02/2005, com o efluente coletado no dia 21/02/2005. A caracterização do efluente é mostrada na Tabela 5.5.

***Tabela 5.5- Caracterização do Efluente Papeleiro coletado em 21/02/05.***

pH	6,5
Sólidos Totais (mg/L)	1458
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	1232
Sólidos Suspensos (mg/L)	226
DQO (mg/L)	840
DQO <sub>SOLÚVEL</sub> (mg/L)	702
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	303
COT (mg/L)	411
Cor (PtCo) (mg/L)	1573

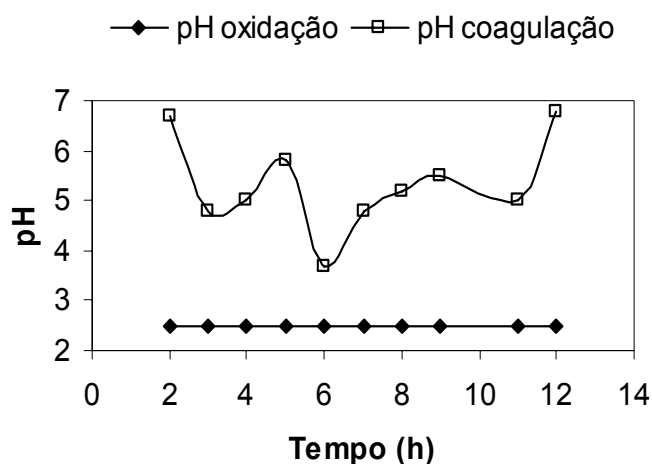
Após os ajustes das vazões de reagentes químicos, amostras eram coletadas a cada hora de operação, para avaliação da estabilidade operacional na planta piloto. Os resultados são mostrados na Figura 5.18. A remoção de DQO, cor e compostos aromáticos foi aproximadamente constante durante a operação, alcançando valores médios de 40%, 97% e 87%, respectivamente.



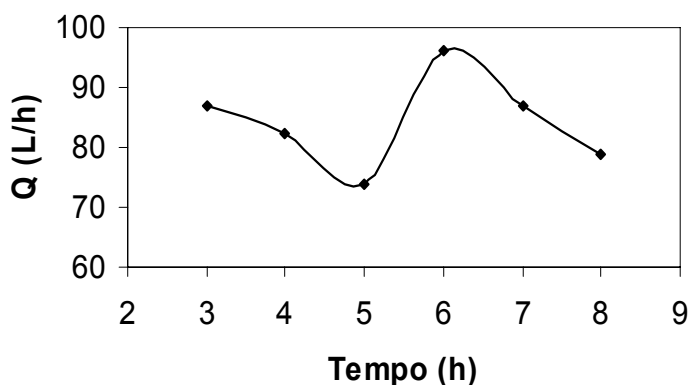
***Figura 5.18- Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) na planta piloto.***



A Figura 5.19 mostra a variação do pH de oxidação e do pH de coagulação com o tempo e a Figura 5.20 a vazão de alimentação do efluente. Observa-se que o pH de oxidação manteve-se constante em 2,5 e o pH de coagulação variou na faixa de 4 a 6. A vazão de saída do efluente variou durante o experimento devido às flutuações do nível no tanque de reação, uma vez que a vazão de saída é determinada pela altura geométrica referente à diferença entre os níveis do tanque de reação e do tanque de neutralização. Este fato provocou a variação do pH de coagulação, uma vez que a vazão de álcali foi mantida constante e a vazão do efluente não era constante. Em virtude dessas oscilações, foram realizadas modificações na planta de modo a permitir que a altura do nível de efluente no tanque de reação fosse mantida constante.



**Figura 5.19-Variação do pH de reação e do pH de coagulação com o tempo na planta piloto.**



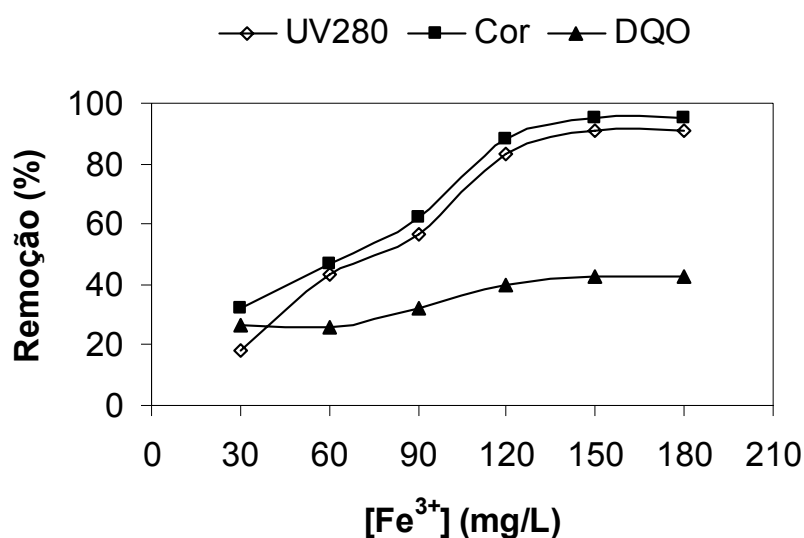
**Figura 5.20-Variação da Vazão de efluente com o tempo de operação na planta piloto**



*Figura 5.21-Tanque de reação antes e depois das modificações para estabilização do nível de líquido e volume no reator*

### 5.3.2 Determinação da dosagem ótima de sulfato férrico no processo de coagulação/floculação em escala de laboratório

A Figura 5.22 mostra a remoção de DQO, cor e compostos aromáticos utilizando diferentes concentrações de sulfato férrico, obtidos através do teste de jarros. Observa-se que a dosagem que apresentou os melhores resultados foi a de 180 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , com 91% de remoção de compostos aromáticos, 42% de remoção de DQO e 95% de remoção de cor.

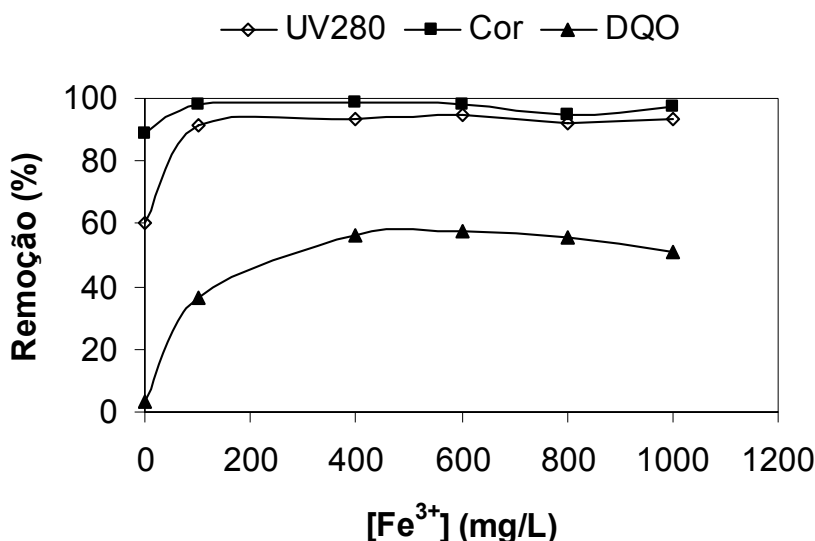


*Figura 5.22-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) utilizando diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  (pH de coagulação = 6,0).*

### 5.3.3 Determinação da dosagem ótima de sulfato férrico e peróxido de hidrogênio no processo Fenton Modificado em escala de laboratório

#### 5.3.3.1 Determinação da dosagem ótima de sulfato férrico

As remoções de DQO, cor e compostos aromáticos alcançada pelo processo Fenton modificado utilizando-se 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio e diferentes dosagens de sulfato férrico são mostrados na Figura 5.23



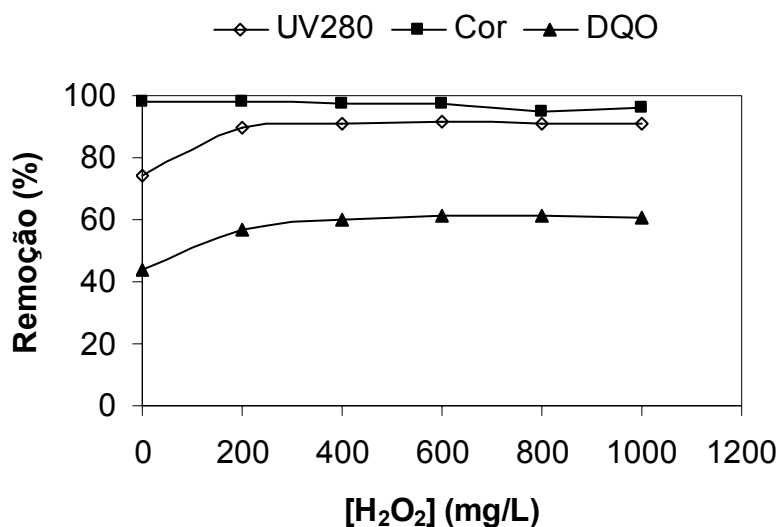
**Figura 5.23-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) em função da concentração de  $Fe^{3+}$ .**

*( $[H_2O_2]$  = 1000 mg/L; pH reação = 2,5; pH decantação = 5,0;  $t$  = 45 min)*

Observa-se que acima de 400 mg/L, a eficiência de remoção de DQO do processo é aproximadamente constante. Por razões econômicas, a dosagem de 400 mg/L deveria ser escolhida, devido ao menor consumo de reagentes (sulfato férrico) e a conseqüente menor produção de lodo químico gerado na etapa de decantação, reduzindo também os custos para a sua disposição final. Assim, os resultados em escala de laboratório mostraram que é possível alcançar 56% de remoção de DQO, e elevada remoção de cor (98%) e de compostos aromáticos (94%).

### 5.3.3.2 Determinação da dosagem ótima de peróxido de hidrogênio

As remoções de DQO, cor e compostos aromáticos alcançada pelo processo Fenton modificado utilizando-se 400 mg/L de sulfato férrico e diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio são mostrados na Figura 5.24.



**Figura 5.24-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) em função da concentração de  $H_2O_2$ .**

**( $[Fe^{3+}] = 400 \text{ mg/L}$ ;  $pH \text{ reação} = 2,5$ ;  $pH \text{ decantação} = 5,0$ ;  $t = 45 \text{ min}$ )**

Observa-se que a partir de 200 mg/L de  $H_2O_2$ , a eficiência de remoção dos parâmetros analisados foi praticamente constante. As remoções de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) utilizando 1000 mg/L de  $H_2O_2$  foram respectivamente de 61%, 96% e 91%.

Os resultados mostrados na Figura 5.13 com um outro lote de efluente mostraram que a dosagem ótima de  $H_2O_2$  era em torno de 1000 mg/L. A diferença dessas dosagens ótimas está relacionada com a variação das características dos efluentes coletados em diferentes dias. Assim, para a realização dos testes em escala piloto, foram ajustadas as condições operacionais para 1000 mg/L, uma vez que esta dosagem não apresentou nenhum peróxido residual nos ensaios de laboratório.

### 5.3.4 Aplicação da coagulação/floculação e processo Fenton modificado em escala piloto

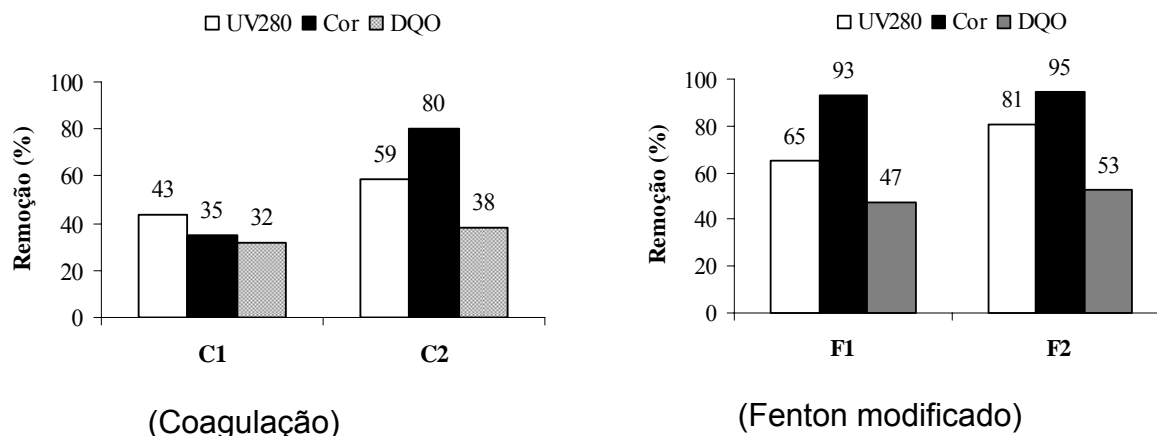
Após a determinação das dosagens ótimas dos reagentes em testes em escala de laboratório, foram realizados testes em escala piloto. O teste foi realizado no dia 19/03/2005, com o efluente coletado no dia 16/03/2005. A caracterização do efluente é mostrada na Tabela 5.6.

*Tabela 5.6-Caracterização do Efluente Papeleiro coletado em 16/03/05.*

pH	6,5
ST (mg/L)	8912
SD (mg/L)	1280
SS (mg/L)	7632
STF (mg/L)	2700
STV (mg/L)	6212
SDF (mg/L)	786
SDV (mg/L)	494
SSF (mg/L)	1914
SSV (mg/L)	5718
DQO (mg/L)	941
DQO <sub>SOLÚVEL</sub> (mg/L)	737
DBO (mg/L)	327
TOC (mg/L)	451
Cor (PtCo) (mg/L)	4528

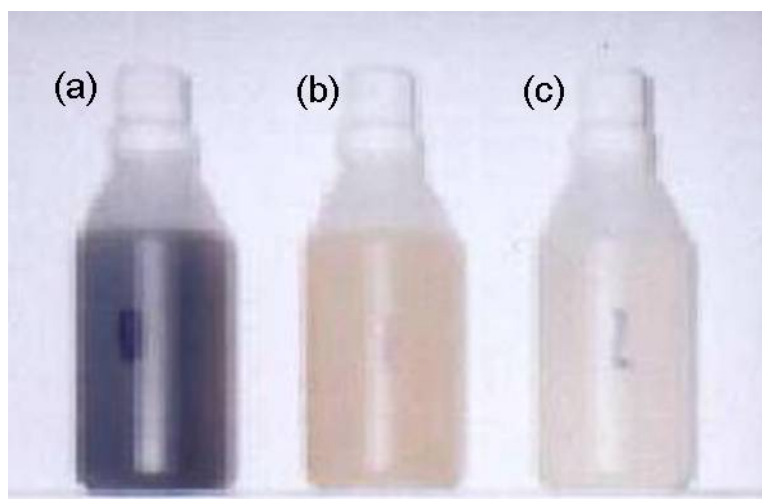
Considerando os resultados dos testes de jarros em escala de laboratório, foram selecionadas as condições de operação em escala piloto. Para a operação da planta piloto através do processo coagulação/floculação, ajustou-se o sistema para a dosagem de 180 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  e para o processo  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , as concentrações 400 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  e 1000 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A planta piloto foi operada por períodos de 4 e 8 horas, para os processos de coagulação e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente, com coleta de amostras a cada hora de operação.

Observa-se na Figura 5.25 que nos dois processos a amostra coletada após duas horas apresentou melhores resultados do que a amostra coletada na primeira hora, devido à operação transiente. A eficiência de remoção dos parâmetros pelo processo Fenton modificado foi ligeiramente maior do que pelo processo de coagulação. Após duas horas, a eficiência de remoção de DQO, cor e compostos aromáticos pelo processo de coagulação foi 38%, 80% e 59% respectivamente, enquanto que a eficiência de remoção desses parâmetros após duas horas pelo processo Fenton modificado foi 53%, 95% e 81% respectivamente.



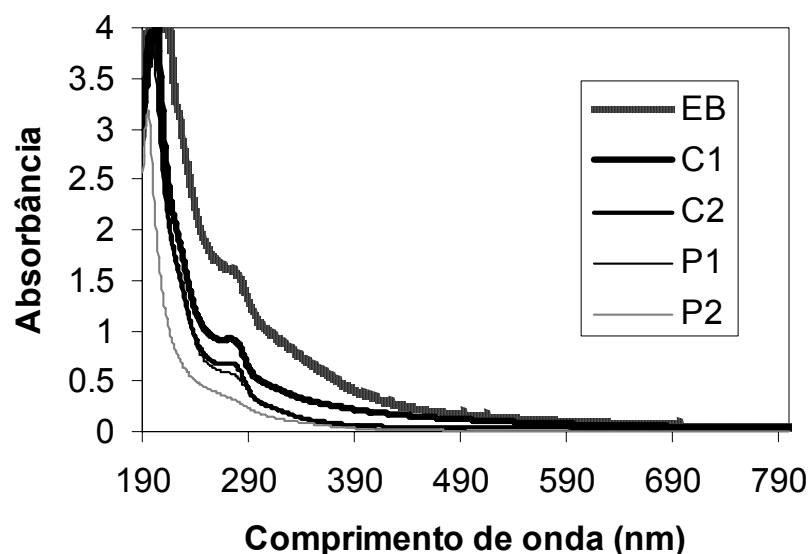
**Figura 5.25-Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos ( $UV_{280}$ ) utilizando o processo de coagulação e o processo Fenton modificado na planta piloto (C1 e F1 – amostra coletada após 1 hora de operação da planta; C2 e F2 – amostra coletada após 2 horas de operação da planta).**

Na Figura 5.26 observa-se o aspecto das amostras coletadas na planta piloto após 2h de tratamento pelo processo de coagulação e por Fenton modificado, onde se observa visualmente uma grande diminuição de cor do efluente após os tratamentos, principalmente para o tratamento por Fenton modificado.



***Figura 5.26 – Amostras do efluente bruto e tratado pelos processos de coagulação e Fenton modificado após 2 h de tratamento em escala piloto ((a) Efluente bruto; (b) Efluente tratado por coagulação; (c) Efluente tratado por Fenton modificado).***

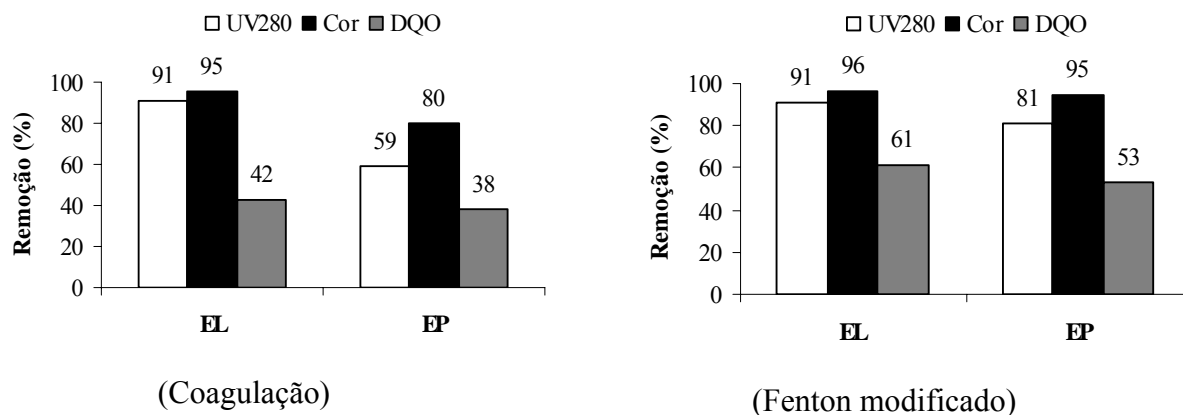
A Figura 5.27 mostra o espectro de varredura no UV/vis. do efluente bruto e do efluente tratado pelo processo de coagulação e pelo Fenton modificado. Observa-se que o efluente bruto apresenta um pico no comprimento de onda de 280 nm, característico dos compostos aromáticos. Observa-se também que tanto o processo de coagulação como o processo Fenton modificado provocam uma diminuição na absorbância do efluente, porém no processo Fenton modificado foi observado o desaparecimento de uma banda nessa região, indicando a destruição dos compostos aromáticos.



***Figura 5.27-Espectro de varredura do efluente bruto e do efluente tratado pelos processos de coagulação e Fenton modificado na planta piloto (EB – amostra do efluente bruto; C1 e F1 – amostra coletada após 1 hora de operação da planta; C2 e F2 – amostra coletada após 2 horas de operação da planta).***

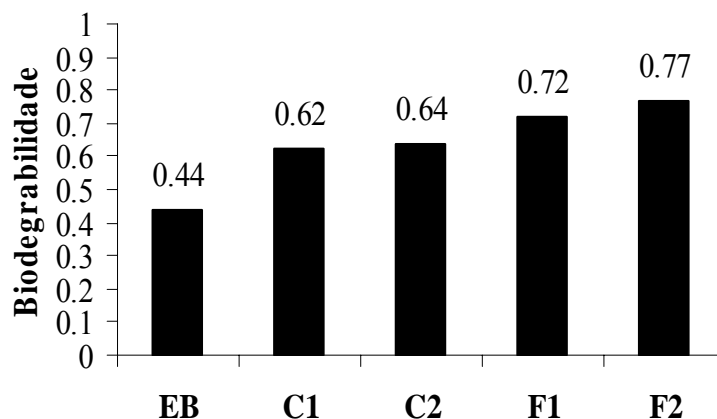
A Figura 5.28 mostra a remoção de DQO, cor e compostos aromáticos utilizando o processo de coagulação e o processo Fenton modificado em escala laboratorial e em escala piloto. Observa-se que a eficiência de redução dos parâmetros pelo processo de coagulação e pelo processo Fenton modificado nos ensaios de testes de jarros foi ligeiramente maior do que àquela obtida na planta piloto. Com relação a remoção de cor, a remoção alcançada na planta piloto (94.6%) foi muito próxima da remoção obtida nos ensaios de testes de jarros (96%), o que demonstra que o processo Fenton modificado é eficiente para remoção de cor tanto em escala laboratorial como em escala piloto.





**Figura 5.28-Comparação da eficiência de Remoção de DQO, cor e compostos aromáticos (UV<sub>280</sub>) utilizando o processo de coagulação e o processo Fenton modificado em escala de laboratório (EL) e em escala piloto (EP).**

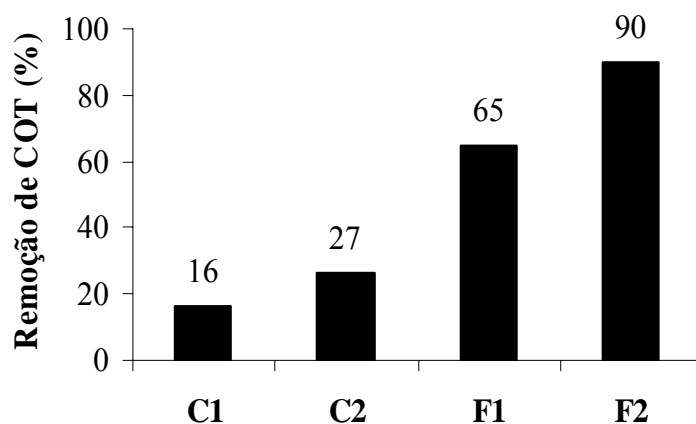
A Figura 5.29 apresenta a biodegradabilidade do efluente bruto e tratado em escala piloto. A biodegradabilidade foi estimada pela relação DBO<sub>5</sub>/DQO e o seu valor inicial era 0,4. Observa-se que após o tratamento por coagulação e Fenton modificado, a biodegradabilidade aumentou respectivamente para 0,64 e 0,77. Valores de boa biodegradabilidade foram considerados acima de 0,5 como reportado por Harmsen e Voortman (1996). Preis et al (1995) recomendam um subsequente tratamento biológico se a relação DBO<sub>5</sub>/DQO no efluente é igual ou maior que 0,6.



**Figura 5.29. Biodegradabilidade do efluente bruto e do efluente tratado pelos processos de coagulação e Fenton modificado na planta piloto.**

*(EB – amostra do efluente bruto; C1 e F1 – amostra coletada após 1 hora de operação da planta; C2 e F2 – amostra coletada após 2 horas de operação da planta).*

A Figura 5.30 mostra a remoção de COT utilizando o processo de coagulação e o processo Fenton modificado na planta piloto. Os tratamentos C1, C2, C3 e C4 apresentaram respectivamente remoções de 16%, 27%, 65% e 90%. Yeber et al. (1999) reportaram remoções entre 75-80% de COT no tratamento do efluente papaleiro utilizando POAs.



***Figura 5.30. Remoção de COT utilizando o processo de coagulação e o processo Fenton modificado na planta piloto.***

***(C1 e F1 – amostra coletada após 1 hora de operação da planta; C2 e F2 – amostra coletada após 2 horas de operação da planta).***

Os resultados obtidos em escala piloto mostraram que a planta piloto projetada e construída neste trabalho apresentou elevada eficiência, próxima aos resultados obtidos em escala de laboratório. O tratamento através do processo Fenton modificado mostrou-se eficiente, com elevada remoção de cor e DQO, que é em grande parte atribuída à etapa de coagulação que sucede a etapa de oxidação Fenton.

Carbono orgânico total e compostos aromáticos são oxidados com elevada eficiência, mas ainda de modo insuficiente se o processo Fenton for utilizado como único tratamento na indústria em larga escala. Entretanto, o aumento da biodegradabilidade após o tratamento Fenton modificado é uma das vantagens do processo, que poderia ser utilizado como pré-tratamento, antecendendo um processo de degradação biológica.

### **5.3.5 Análise Físico-Química e Olfatométrica de odores do efluente bruto e tratado em escala piloto**

Os sistemas de coleta e tratamento de efluentes líquidos geram odores desagradáveis, resultando em várias reclamações de vizinhos a essas regiões.

A maioria dos odores das indústrias de papel e celulose é devido à presença de compostos reduzidos de enxofre, mas estes odores são frequentemente modificados por outros componentes voláteis. Em particular, efluentes líquidos podem contribuir significativamente para a emissão de odores (Goyer e Lavoie, 2001). Uma grande variedade de compostos que causam odores são gerados nas unidades de tratamento secundário dos efluentes líquidos, incluindo compostos de enxofre, terpenos derivados da madeira e ácidos orgânicos. A produção destes compostos orgânicos voláteis é atribuída às bactérias nos lodos ativados e varia com a eficiência e natureza de seus processos metabólicos (atividade anaeróbia ou aeróbia).

Recentemente Bordado e Gomes (2003) reportaram as fontes de emissões de compostos que causam odores nas indústrias de papel e celulose. Compostos reduzidos de enxofre ( $H_2S$ , dimetil-mercaptana e dimetildissulfeto,) foram encontrados em várias correntes de resíduos, como por exemplo os tanques de retenção do licor negro, o lodo das operações de desaguamento, e as áreas próximas à estação de tratamento de efluentes líquidos. Além dos compostos de enxofre, compostos nitrogenados também causam odores, como amônia e aminas (etilamina, trimetil amina).

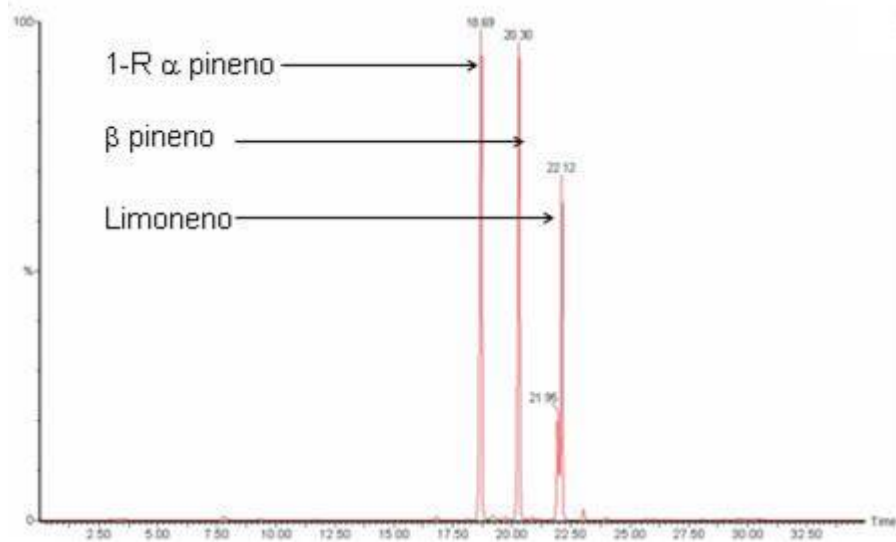
Como comentado no capítulo metodologia experimental, com o intuito de se estabelecer condições idênticas de amostragem entre as situações inicial e final, procedeu-se a formas análogas de coleta: os efluentes provenientes do processo de tratamento foram amostrados diretamente do interior de um frasco onde foram acondicionados, tal como mostrado na Figura 5.31. Este procedimento foi utilizado para evitar contaminação por outros compostos odorantes presentes na atmosfera local.



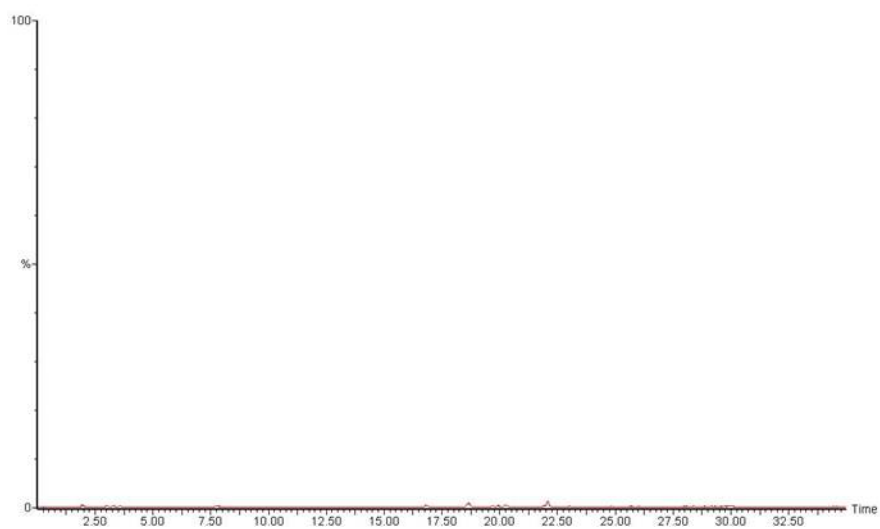
*Figura 5.31 – Sistema de coleta das amostras do efluente bruto e tratado em escala piloto.*

#### **5.3.5.1 Análise Físico-Química**

A análise físico-química do odor do efluente foi realizada através da combinação de dessorção térmica, (DT), cromatografia gasosa (CG) e detecção por espectrometria de massas (EM). As Figuras 5.32 e 5.33 mostram, respectivamente, os cromatogramas referentes às análises do efluente bruto e tratado pelo processo Fenton. A identificação dos compostos presentes nos dois efluentes (efluente bruto e tratado) está nas Tabelas 5.7 e 5.8.



**Figura 5.32 – Cromatograma referente à análise dos gases emanados do efluente bruto**



**Figura 5.33 – Cromatograma referente à análise dos gases emanados do efluente tratado pelo processo Fenton modificado.**

***Tabela 5.7– Relação de compostos encontrados na amostragem do efluente bruto.***

<b>Composto</b>	<b>t<sub>R</sub> (min)<sup>2</sup></b>	<b>Fórmula</b>	<b>PM<sup>3</sup></b>	<b>% Prob<sup>4</sup></b>
1-metóxi,2-propanol	7,78	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	89,6
2,4-hexadiino	16,80	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	91,3
1R-α pineno	18,60	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	94,8
β pineno	20,30	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	92,3
Limoneno	22,12	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	91,3
1S-α pineno	23,03	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	96,2

***Tabela 5.8– Relação de compostos encontrados na amostragem do efluente tratado.***

<b>Composto</b>	<b>t<sub>R</sub> (min)<sup>2</sup></b>	<b>Fórmula</b>	<b>PM<sup>3</sup></b>	<b>% Prob<sup>4</sup></b>
1-metóxi,2-propanol	7,78	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	88,9
2,4-hexadiino	16,80	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	92,3
1R-α pineno	18,60	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	95,8
β pineno	20,30	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	93,3
Limoneno	22,12	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	92,3
1S-α pineno	23,03	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	91,9

(2-Tempo de retenção do composto (em minutos) na coluna cromatográfica; 3-Peso molecular do composto; 4-Percentual de probabilidade de o composto identificado pelo espectrômetro ser de fato o composto amostrado. Foram desprezados os compostos com probabilidades inferiores a 75%.)

Os compostos encontrados (com probabilidade superior a 75%) foram os mesmos nas amostragens feitas sobre os efluentes bruto e tratado.

Numa análise qualitativa, percebe-se claramente que, de fato, o tratamento Fenton remove expressivamente o teor de compostos orgânicos do efluente reduzindo, conseqüentemente, o teor de COV (compostos orgânicos voláteis) particionados para o ar a partir de sua superfície líquida. A partir das áreas cromatográficas, pôde-se determinar uma redução média de 80% dos compostos presentes no ar após a etapa de tratamento.

### 5.3.5.2 Análise Olfatométrica

As análises olfatométricas dos odores do efluente bruto e do efluente tratado foram realizadas utilizando o olfatômetro de diluição dinâmica, marca Odile, versão 2000. O olfatômetro é composto por sistema de ar puro; unidade de pressurização; unidade de diluição; mesa olfatométrica com seis baias, ou boxes; e software de operação em computador.

As diluições são realizadas de maneira decrescente e logarítmica. O software faz a análise contínua dos resultados, trabalhando com a média logarítmica de cada um dos jurados e depois com a média dos 6 jurados.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados da análise olfatométrica dos efluentes bruto, após o tratamento pelo processo de coagulação/floculação e Fenton modificado (em UO/m<sup>3</sup>).

*Tabela 5.9 – Concentração do odor emitido pelo efluente*

<b>Tipo de Efluente</b>	<b>Concentração (UO/m<sup>3</sup>)</b>
Efluente Bruto	31 473
Efluente tratado por coagulação/floculação	8 441
Efluente tratado por Fenton modificado	1 218

Antes do tratamento, o efluente apresentava um odor muito forte e extremamente desagradável (31473 UO/m<sup>3</sup>). Após tratamento pelo processo Fenton modificado, o teor de odor foi reduzido em 96% (1218 UO/m<sup>3</sup>), transformando-se num odor apenas percebido, não chegando a ser desagradável.

## 6 Conclusões Gerais

O processo de coagulação/floculação utilizando sulfato férrico nos testes em escala de laboratório mostrou ser eficiente na remoção de cor, turbidez e compostos aromáticos para o efluente de papel e celulose, obtendo-se remoções de 92-98% de cor, 97% de turbidez, 87-91% de compostos aromáticos, no entanto, a remoção de DQO ficou na faixa de 20-50%.

O óxido de ferro suportado em carvão utilizado como catalisador (C10) mostrou baixa ou nenhuma atividade fotocatalítica, mas elevada capacidade de remoção de ferro solúvel em solução, com uma constante de equilíbrio igual a 0,0153 L/g.

Os tratamentos por POAs com o efluente pré-tratado por coagulação/floculação foram pouco efetivos na remoção de cor e turbidez, entretanto, apresentaram remoção de DQO, sendo que a maior remoção de DQO obtida ocorreu com a combinação do tratamento coagulação/floculação seguido por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcançando 60% de remoção total de DQO.

O processo Fenton modificado nos testes em escala de laboratório mostrou ser eficiente no tratamento do efluente papeleiro, obtendo-se remoções de 75% de DQO, 98% de cor e 95% de compostos aromáticos, sob condições ótimas de operação. A eficiência de remoção de DQO foi altamente afetada pelo pH de reação, sendo que o pH ótimo observado foi 2,5. A cor é principalmente removida pela etapa de coagulação/floculação, e a faixa de pH ótimo foi entre 4,5 e 6,0.

Com relação à toxicidade do efluente em relação ao microrganismo *Artemia salina*, o efluente bruto e o efluente tratado por coagulação não apresentaram toxicidade aguda para *A. salina*, entretanto, após o tratamento por Fenton modificado, o efluente acusou toxicidade aguda, devido à formação de compostos parcialmente ou não-oxidados, uma vez que nenhum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual foi detectado.

Apesar das características dos efluentes da indústria de papel e celulose variarem de um lote para outro, os parâmetros ótimos de operação do processo de coagulação/floculação e do processo Fenton modificado variaram pouco de um efluente para outro.



Os resultados obtidos em escala piloto para os processos de coagulação/floculação e Fenton modificado mostraram que a planta piloto projetada e construída neste trabalho apresentou elevada eficiência, próxima aos resultados obtidos em escala de laboratório.

O tratamento do efluente em escala piloto através do processo Fenton modificado mostrou-se eficiente, com elevada remoção de cor (95%), COT (90%), compostos aromáticos (81%), aumento da biodegradabilidade, redução de COVs (80%) e do teor de odor (96%), no entanto, a remoção de DQO foi de 53%.

Uma análise de custos com reagentes revelou que o custo por m<sup>3</sup> de efluente tratado para altas remoções de DQO por processo Fenton modificado é impraticável pela indústria. O peróxido de hidrogênio é o insumo mais importante na estimativa dos custos de operação, sendo necessárias dosagens consideráveis de peróxido para alcançar uma remoção satisfatória de DQO.

Os processos estudados neste trabalho apresentaram aumento na biodegradabilidade do efluente tratado, sendo que os mesmos poderiam servir como etapas de pré-tratamento aos processos biológicos. O processo de coagulação/floculação seria mais adequado do que o processo Fenton modificado, como pré-tratamento, uma vez que não apresentou toxicidade para o efluente tratado e por ser economicamente mais barato. Este pré-tratamento reduziria o tempo de tratamento e aumentaria a eficiência dos processos biológicos.

O processo Fenton modificado em escala piloto mostrou-se eficiente na remoção de grande parte dos parâmetros avaliados, porém, a remoção insuficiente de matéria orgânica impede a utilização deste processo como único tratamento do efluente papaleiro em escala industrial, sendo necessários estudos de otimização e de aperfeiçoamento desta técnica para que a mesma mostre-se competitiva frente aos métodos biológicos atualmente utilizados.

Os processos estudados neste trabalho apresentam uma boa eficiência no tratamento do efluente papaleiro, contudo os custos mostraram-se elevados. Isto não deve ser visto como uma barreira, e sim com um estímulo para novas pesquisas que busquem desenvolver reatores e processos mais eficientes, que conduzam a uma diminuição do custo operacional.

## SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Avaliar o processo Fenton Heterogêneo, foto-Fenton e eletro-Fenton para o tratamento do efluente da indústria de papel e celulose.
- Empregar os processos oxidativos avançados como etapas de pré-tratamento ou pós-tratamento aos processos biológicos, buscando-se avaliar o aumento na biodegradabilidade promovido por estes processos.
- Avaliar a utilização de polieletrólitos no processo de tratamento de efluente no processo de coagulação/floculação.
- Tentar reaproveitar o ferro presente no lodo gerado após os processos de coagulação/floculação e Fenton modificado de modo que se possa utilizá-lo no processo. Como este lodo é mais compacto do que o lodo biológico, pois este último possui alta umidade devido aos microrganismos, os custos necessários para descarte do mesmo seriam menores.
- Realizar análises de toxicidade com o efluente bruto e tratado utilizando outros microrganismo além da *Artemia Salina*.
- Realizar uma análise de custo mais aprofundada para o tratamento do efluente da indústria de papel e celulose utilizando o processo Fenton modificado, levando em consideração custos de operação, reagentes, depreciação de equipamentos, descarte de lodo e implantação da estação de tratamento de efluentes e comparar com os processos biológicos convencionais.

## 7 Referências Bibliográficas

- ABTCP, (2005). <http://www.abtcp.org.br>
- AFONSO, M.D.; PINHO, M.N. (1991). **Membrane separation processes in pulp and paper production**. Filtr. Sep., 28(1),42–4.
- AKMEHMET, B.I.; OTKER, M. (2003). **Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes**. Chemosphere 50, 85-95.
- ALATON, I.A.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. (2002). **Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparacion of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes**. Wat. Res., v. 36, p. 1143-1154.
- ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. (2000). **Photocatalysis in water environments using artificial and solar light**. Catalysis Today, v. 58, p. 199-230.
- ALI, M.; SREEKRISHNAN, T.R. (2001). **Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review**. Advances in Environmental Research, 175-196.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURAN, N. (2004). **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Quimica Nova, 27, 818-824.
- AMAT, A.M.; ARQUES, A.; LÓPEZ, F.; MIRANDA, M.A. (2005). **Solar photocatalysis to remove paper mill wastewater pollutants**. Solar Energy, In Press, Available <http://www.sciencedirect.com> (May 12, 2005).
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R.A. (2002) **Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide**. Water Research, v. 26, p. 4691-4698.
- ANDREOZZI, R.; Caprio, V.; MAROTTA, R.A. (2003). **Iron(III) (hydr)oxide-mediated photooxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: a kinetic study**. Water Research, v. 37, p. 3682-3688.
- APHA, AWWA, WPCF. (1995). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, Washington DC., 19<sup>th</sup> edition.

- BALCIOGLU, I.; ARSLAN, I. (1998). **Application of photocatalytic oxidation treatment to pretreated and raw effluents from the Kraft bleaching process and textile industry.** *Environmental Pollution*, 103, 262-268.
- BARBENI, M.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; BORGARELLO, E.; SERPONE, N. (1987). **Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent.** *Chemosphere* 16, 2225–2237.
- BARROS, M.J.; NOZAKI, J. (2002). **Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica.** *Quimica Nova*, v. 25, n. 5, p. 736-740.
- BAUER, R.; FALLMANN, H. (1997). **The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method.** *Res. Chem. Intermed.* 23, 341–354.
- BENITEZ, F.J.; ACERO, J.L.; REAL, F.J.; Rubio, F.J.; Leal, A.I. (2001a). **The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions.** *Water Res.* 35, 1338.
- BENJAMIN, M.M.; SLETTEN, R.S.; BAILEY, R. P.; BENNETT, T. (1996). **Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand.** *Water Research*, v. 30, p. 2609-2620.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. (2002). **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico.** *Quimica Nova*, v. 25, n. 3, p. 477-482.
- BORDADO, J.C.M.; GOMES, J.S.P. (1998). **Characterisation of non-condensable sulphur containing gases from kraft pulp mills.** *Chemosphere*, v. 37, n. 7, p. 1235-1240.
- BRACELPA, (2005). <http://www.bracelpa.com.br>
- CARDOSO, M. (2003). **Efeito do tipo de coagulante na produção de lodo de estação de tratamento de água.** Dissertação de Mestrado, UFSC, SC.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. (2001). **Use of Fenton reagent to improve the biodegradability of effluents.** *Water Res.* 35, 1995–1999.
- DANTAS, T.L.P. (2005). **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente textil por reagente Fenton modificado.** Dissertação de Mestrado, UFSC, SC.

- DEZOTTI, M.W.; RUSSO, C. (1997). **Técnicas para caracterização das águas de despejos**. in: Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos, Janeiro de 1997.
- EPA, (2004), [http://www.epa.gov/safewater/mdbp/pdf/alter/chapt\\_7.pdf](http://www.epa.gov/safewater/mdbp/pdf/alter/chapt_7.pdf)
- ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. (2002). **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**, Water Research, 36, 1034-1042.
- FALTH, F. (2000). **Ultrafiltration of E1 stage effluent for partial closure of the bleach plant**. Proc. 86th PAPTAC annual meeting, Montreal, Quebec. Canada: Pulp and Paper Technical Association of Canada; p. B85.
- FERGUSON, K. (1995). **Mill odor control—A pulp and paper mill's location and process determines how much end-of-pipe equipment it must use to control odorous emissions**. Pulp Paper 69, 147–148.
- FIESC, (2005). <http://www.fiesc.org.br>
- FOX, M.A.; DULAY, M.T. (1993). **Heterogeneous photocatalysis**. Chemical Reviews., v. 93, p. 341-357.
- FREIRE, R.S. (2002). **Efluente da Indústria Papeleira: Processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos**. Tese de Doutorado, Unicamp, SP.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. (1998). **Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par  $Fe^{II}/H_2O_2$  Mécanismes réactionnels et modélisation**. New. J. Chem., 263-268.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. (2004). **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions**. Advances in Environmental Research, v. 8, p. 501-551.
- GOVER, N.; LAVOIE, J. (2001). **Emissions of chemical compounds and bioaerosols during the secondary treatment of paper mill effluents**. AIHA J. 62, 330–341.
- GUBELT, G.; LUMPE, C.; JOORE, L. (2000). **Towards zero liquid effluents at Niederauer Muhle—the validation of two novel separation technologies**. Pap Technol (UK), 41(8):41 – 8.

- HABETS, L.H.A.; KNELISSEN, H.J. (1997). **In line biological water regeneration in discharge zero recycle paper mill**. Wat. Sci. and Technology, 35, 41-48.
- HACH, 2000.
- HANSEN, H.O.; KWAN, P.; BENJAMIN, M.M.; Li, C.W.; KORSHIN, G.V. (2001). **Use of iron oxide-coated sand to remove strontium from simulated hanford tank wastes**. Environmental Science and Technology, v. 35, n. 24, p. 4905-4909.
- HARDY, P.; BURGESS, J.; MORTON, S.; STUETZ, R. (2001). **Simultaneous activated sludge wastewater treatment and odour control**. Water Sci. Technol. 44, 189–196.
- HARMSSEN, G.; VOORTMAN, B. (1996). **Pretreatment of wastewater from tank-cleaning industry by chemical oxidation**. Proceedings of the International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment (Ed. A. Vogelpohl), Goslar, Germany.
- HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. (1996). **Formation of chlorinated acetic acids during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oxidation of ground water contaminated with chlorinated ethylenes**. Water Science and Technology, 32, 1091-1102.
- HSUEH, C.L.; HUANG, Y.H.; WANG, C.C.; CHEN, C.Y. (2005). **Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system**. Chemosphere, 58, 1409-1414.
- ITO, K.; JIAN, W.; NISHIJIMA, W.; BAES, A.U.; SHOTO, E.; OKADA, M. (1998). **Comparison of ozonation and AOPS combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents**. Water Science and Technology, 33, 179-183.
- JUNNA, J.; RUONALA, S. (1991). **Trends and guidelines in water pollution control in the Finnish pulp and paper industry**. Tappi J ; 74(7):105–11.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. (2000) **Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process**. Water Research, 34, 2786-2790.
- KANG, S.F.; LIAO, C.H.; Chen, M.C. (2002), **Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process**. Chemosphere, 46, 923-928.

- KATSOYIANNIS, I.A., ZOUBOLIUS, A.I. (2002). **Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide coated polymeric materials**. Water Research, v. 36, p. 5141-5155.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. (2004). **The role of ferrous ion Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol**. Chemosphere, 55, 1235-1243.
- KNUDSEN, L.; PEDERSEN, J.A.; MUNCK, J. (1994). **Advanced treatment of paper mill effluents by a two-stage activated sludge process**. Water Sci Technol; 30(3):173 –81.
- KOLTHOFF, I. M. (1920). Chem. Weekblad, 17:197.
- KORMANN, C.; BAHNEMANN, D.W.; HOFFMANN, M.R. (1989). **Environmental photochemistry: Is Iron Oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>**. Journal of Photochemistry and Photobiology, 48, 161-169.
- KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N., YOON, J. (1999). **Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent**. Water Res. 33, 2110.
- LAI, C.H.; CHEN, C.Y. (2001). **Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media**. Chemosphere, v. 44, p. 1177-1184.
- LARSEN, K.L.; MCCARTNEY, D.M. (2000). **Effect of C:N ratio on microbiol activity and N retention: Bench-scale study using pulp and paper biosolids**. Compost Sci. Utiliz. 8, 147–159.
- LEGRINI, I. (1993). **Photochemical proceses for water treatment**. Chem. Rev., v. 93, p. 671-698.
- LETTINGA, G.; FIELD, J.L.; ALVAREZ, R.S.; VANLIER, J.B.; RINTALA, J.B. (1991). **Future perspectives for the anaerobic treatment of forest industry wastewater**. Wat. Sco. Technol., v. 24, p. 91-102.
- LIN, S.H.; LIN, C.M.; LEU, H.G. (1999). **Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation**. Water Res. 33, 1735.
- LIN, S.H.; LO, C.C. (1997). **Fenton process for treatment desizing wastewater**. Water Research, 31, 2050-2056.

- LIN, S.H.; PENG, C.F. (1995). **Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent**. J. Environ. Sci. Health A 30, 89.
- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZZ, A.D.; FERNANDEZ, J.R. (2003). **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação**. Quimica Nova, v. 26, n. 3, p. 373-380.
- MEZZARI, I. A. (2002). **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação de Mestrado, UFSC, SC.
- MOURA, A.M.; FOELKEL, C.E.B.; FRIZZO, S.M.B. (2002). **Caracterização de compostos reduzidos de enxofre gerados na produção de celulose Kraft e pré-hidrólise Kraft**. Ciência Florestal, v. 12, n. 1, p. 49-58.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. (1998). **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Quimica Nova, v. 21, p. 69-72.
- NOLASCO, M.A.; PIRES, E.C.; SPRINGER, A.M. (2000). **Uma revisão sobre aspectos ambientais relacionados aos efluentes de celulose e papel**. Revista O Papel, p. 70-76, Setembro de 2000.
- OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R.A.; FABRIS, J.D.; GARG, V., SAPAG, K.; LAGO, R.M. (2002). **Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water**. Carbon, v. 40, p. 2177-2173.
- OTURAN, M.A. (2001). **Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 507, n.1-2, p. 96-102.
- PAVANELLI, G. (2001). **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. Tese de Doutorado, São Carlos, SP.
- PEPE, L.; SARAIVA, F. (2004). **Setor de celulose e papel – visão panorâmica sobre momento e perspectivas**. Revista O Papel, p. 40-49, Abril de 2004.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. (2004) **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review**, Applied Catalysis B: Environmental, 47, 219-256.



- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. (2002a). **Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents**. Wat. Res., v. 36, p. 2703-2710.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J.A.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. (2002b). **Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-fenton conditions**. Appl. Catal., 36, 63-74.
- PIGNATELLO, J.J. (1992). **Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide**. Environ. Sci. Technol., v. 26, p. 944-951.
- POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. (2004). **Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review**. Science of Total Environment 333, p. 37-58.
- POULIOS, I.; AETOPOULOU, I. (1999). **Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO<sub>2</sub> suspensions**. Environmental Technology. v. 20, p. 479-487.
- PREIS, S.; KAMENEV, S.; KALLAS, J.; MUNTER, R. (1995). **Advanced oxidation processes against phenolic compounds in wastewater treatment**. Ozone Sci. e Eng., v. 17, p. 399-418.
- RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D. (1994) **Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand**. Environ. Sci. Technol. 28, 394-400.
- REED, L.J.; MUENCH, S. (1993). Am. J. Hyg. 27, 493-501 apud Colegate S.M. e Molyneaux R. J., Bioactive Natural Products, CRC Press Inc., USA.
- RIOS-ENRIQUEZ, M.; SHAHIN, N.; BAZÚA, C.D.; LANG, J.; OLIVEROS, E.; BOSS, AMM, S.H.; BRAUN, A. (2004). **Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology**. Solar Energy, 77, 491-501.
- RIVAS, F.J.; BELTRAN, F.J.; Frades, J.; BUZEDA, P. (2001). **Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent**. Water Res. 35, 387.
- RODRIGUES, F.S.F. (2004). **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos da redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, RJ.

- RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. (1993). **The photo-Fenton reaction and effective photochemical wastewater treatment process.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 73, 75-78.
- SAUER, T. (2002). **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil.** Dissertação de Mestrado, UFSC, SC.
- SENA, R.F. (2005). **Avaliação da biomassa obtida através do processo de flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia.** Dissertação de Mestrado, UFSC, SC.
- SCHWERTMAN, U.; CORNELL, R.M. (1991). **Iron Oxide in the Laboratory: Preparation and Characterization.** VCH Publishers, Inc. New York.
- SHREVE, R.N. (1980). **Indústrias de Processos Químicos.** Livro Didático, 4<sup>a</sup> Edição, Editora Guanabara Dois, p. 496.
- SIQUEIRA, L. (2004). **Papel e celulose: emissões atmosféricas sob controle?** Revista O Papel, p. 56-57, Dezembro de 2004.
- SILVA, A.C. (2002). **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, RJ.
- STEPHENSON, R.J.; DUFF, S.J.B. (1996). **Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent - I. Removal of Carbon, Colour and Turbidity.** Water Res., v. 30, n. 4, p. 781-792.
- STIPP, S.L.S. (2002). **Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment.** Chemical Geology, v. 190, p. 321-337.
- STUTHRIDGE, T.R.; CAMPIN, D.N.; LANGDON, A.G.; MACKIE, K.L., MCFARLANE, P.N.; WIKINS, A.L. (1991) **Treatability of bleached kraft pulp and paper mill wastewaters in a New Zealand aerated lagoon treatment system.** Water Sci Technol;24(3/4):309-17.
- SHAWWA, A.R.; SMITH, D.W.; SEGO, D.C. (2001). **Color and chlorinated organics removal from pulp wastewater using activated petroleum coke.** Water Res; 35(3):745-9.
- TALINLI, I.; ANDERSON, G.K. (1992). **Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test.** Water Research, v. 26, p.107-110.

- TANG, W.Z.; HUANG, C.P. (1996). **2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent**. Environ. Technol., 17, 1371.
- TANG, W.Z.; AN, H. (1995). **UV/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions**. Chemosphere, v. 31, n. 9, p. 4157-4170.
- TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. (2004). **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. Caderno Temático, v. 3, Unicamp, SP.
- TORRADES, F.; PEREZ, M.; MANSILLA, H.D.; PERAL, J. (2003). **Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents**. Chemosphere, 53, 1211-1220.
- THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C.F. (2001). **The treatment of pulp and paper mill effluent: a review**. Bioresource Technology, 77, 275-286.
- TWINER, M.J.; DIXON, S.J.; TRICK, C.G. (2001). **Toxic effects of Heterosigma akashiwo do not appear to be mediated by hydrogen peroxide**. Limnology and Oceanography, 46 1400-1405.
- WALLING, C. (1975). **Fenton's reagent revised**. Chem. Res., v. 8, p. 125-131.
- WALLING, C.; KATO, S. (1971). **The Oxidation of alcohols by Fenton's reagent: effect of copper ion**. J. of American Chem. Soc., 93, p. 4275- 4283.
- WENTA, B.; HARTMEN, B. (2002). **Dissolved air flotation system improves wastewater treatment at Glatfelter**. Pulp Paper ;76(3):43 –7.
- YEGER, M.C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURAN, N. (1999). **Advanced Oxidation of a Pulp Mill Bleaching Wastewater**. Chemosphere, v. 39, n. 10, p. 1679-1688.
- YEGER, M.C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; DURAN, N.; MANSILLA, H.D. (2000). **Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO<sub>2</sub> and ZnO**. Chemosphere, v. 41, p. 1193-1197.
- US Peroxide, (2004). <http://www.H2O2.com>
- ZAIDI, A.; BUISSON, H.; SOURIRAJAN, S.; WOOD, H. (1992). **Ultra-and nano-filtration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry**. Water Sci Technol ; 25(10):263– 76.